Journal für praktische Chemie

N. F. Band 152, Heft 3—6 **24. März 1939**

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn und dem Alizarinlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst

Dehydreniumfarbstoffe, II[1])

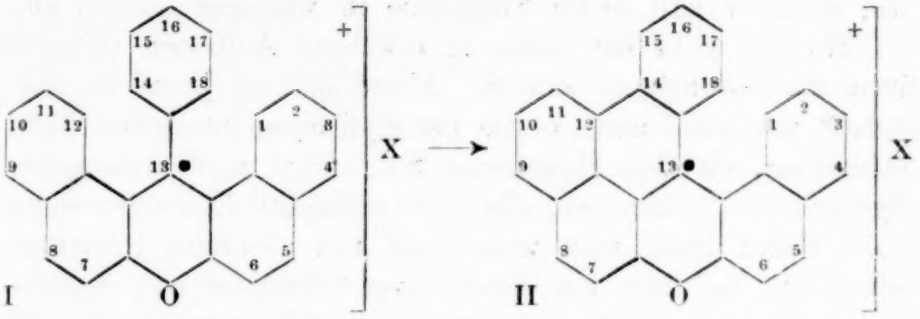
[Pyrenium, XXXII[2])]

Von **W. Dilthey, F. Quint** und **J. Heinen**

Mit 4 Abbildungen

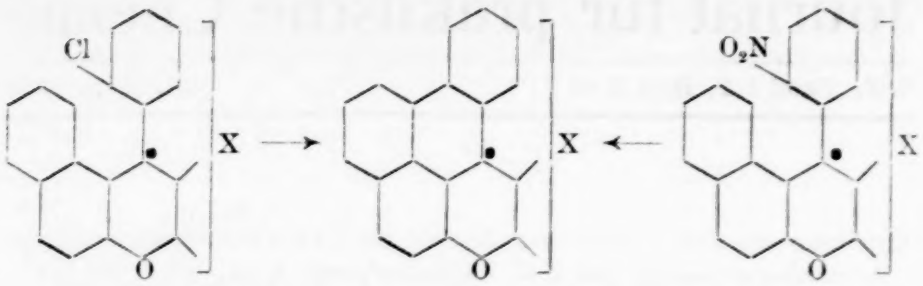
(Eingegangen am 17. Januar 1939)

W. Dilthey und F. Quint[1]) haben gezeigt, daß meso-Aryl-dibenzoxantheniumsalze (I) sehr leicht, schon z. B. durch Einwirkung des Sonnenlichts oder durch Aluminiumchloridschmelze dehydriert werden und in Farbsalze der Formel II



übergehen. Die Dehydrierung erfolgt zwischen den C-Atomen 12 und 14, wie unter anderem dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß ein Xantheniumsalz aus o-Chlorbenzaldehyd und β-Naphthol, das also in 14 ein Cl-Atom trägt, unter HCl-Verlust leicht zum chlorfreien Salz II dehydriert wird. Desgleichen verhält sich auch eine Nitrogruppe in Stellung 14, sie wird, wie im experimentellen Teil gezeigt ist, bei der Bestrahlung ebenfalls unter Bildung von II beseitigt. Diese zwischen den

[1]) I. Mitteilung: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1575 (1936).
[2]) XXXI. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **151**, 25 (1938).



C-Atomen 12 und 14 erfolgende Dehydrierung hat nun eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaftsänderungen zur Folge.

1. Die Salzbeständigkeit nimmt zu.
2. Substantive Farbstoffeigenschaften treten auf.
3. Es zeigt sich ein erheblicher bathochromer Effekt.
4. Eingeführte Auxochrome haben die stärkste Wirkung in m-Stellung des Meso-phenyl-kerns.

Die erstgenannte Zunahme der Salzbeständigkeit ist so augenfällig, daß sich Messungen erübrigen. Während das Ausgangschlorid (I) von Wasser alsbald hydrolysiert wird — sogar mit Alkohol tritt in der Hitze Zersetzung ein —, ist das dehydrierte Chlorid nicht nur in Wasser ohne Zersetzung löslich, sondern hält sogar Siedehitze in wäßriger Lösung aus.

Hiermit geht das unter 2. erwähnte Auftreten substantiven Färbevermögens einher. Allerdings ist ja nicht festgestellt und wohl auch wegen der Hydrolysenunechtheit nicht feststellbar, ob dem ringoffenen Salz nicht auch substantive Eigenschaften zukommen, die vielen β-Naphtholderivaten eigen sind. Somit kann man wohl nicht mit absoluter Sicherheit behaupten, daß hier ein substantiver Charakter neu auftritt. Man wird aber ruhig sagen können, daß er, wenn schon im offenen Chlorid vorhanden, durch die Dehydrierung wesentlich verstärkt wird. Welchen Ursachen verdanken nun diese starken substantiven Eigenschaften ihre Entstehung? Daß man sie nicht auf eine Vergrößerung der Molekel zurückführen kann, ist klar, da diese ja praktisch gleich bleibt bzw. um den Betrag einer H_2-Molekel abnimmt.

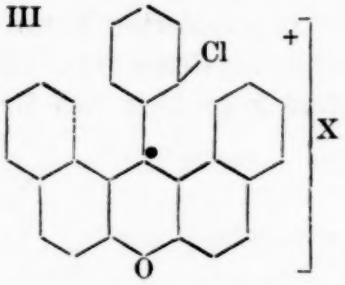
Neuerdings sind Versuche bekannt geworden[1]), die die substantiven Eigenschaften mit der Länge eines Systems

[1]) H. Krzikalla u. B. Eistert, J. prakt. Chem. [2] **143**, 50 (1935); E. Schirm, J. prakt. Chem. [2] **144**, 69 (1935).

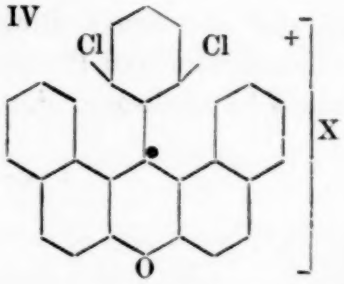
konjugierter Doppelbindungen in Beziehung bringen wollen. Es galt nun zu prüfen, ob in vorliegendem Falle diese Theorie in Betracht komme. Denn es ist ja klar, daß durch die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 12 und 14, durch die zum Naphthalinringsystem noch ein solches des Anthracens und des Phenanthrens hinzukommt, ganz erheblich größere Möglichkeiten für ein langes System konjugierter Doppelbindungen auftreten, als sie in dem Ausgangsstoff vorhanden sind, ganz gleich und ganz abgesehen davon, wie man das konjugierte System anzulegen sich entschließt.

Da man nun der Ansicht war, daß Erhöhung von Salzbeständigkeit und Substantivität parallel gehen könnten, wurde erstgenannte Eigenschaft ohne Ringschluß zu steigern versucht und nachher ein solches Salz auf substantive Eigenschaften untersucht. Bekannt ist seit langem, daß o-ständige Substituenten die Salzbeständigkeit von Carbeniumsalzen erhöhen. Dies ist schon bei den Carbeniumsalzen der Fall, die durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd mit β-Naphthol und nachfolgender Oxydation des Xanthans Formel (III) entstehen. Sie sind bedeutend hydrolysenechter als das nicht chlorierte Grundsalz, aber doch gegen Wasser für Färbeversuche nicht genügend beständig.

III



IV

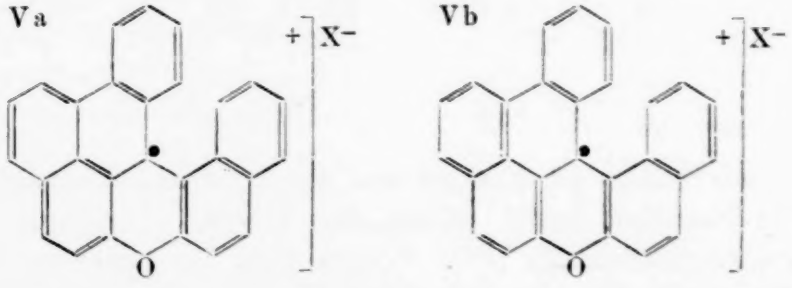


Ganz anders ist dies bei dem aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd und β-Naphthol leicht erhältlichen 13-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxantheniumsalz (IV). Dieses Salz ist außerordentlich beständig. Es kann aus heißem Wasser ohne Veränderung umkrystallisiert werden, besitzt also alle Bedingungen, um als Farbstoff untersucht werden zu können. Vorversuche zeigten nun, daß er ungebeizte Baumwolle anfärbte. Um sicher zu gehen, baten wir Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein, I. G.-Farbenindustrie AG., Frankfurt (Main)-Höchst, den Farbstoff auf

Substantivität untersuchen zu lassen. Dies geschah mit dem Resultat, daß ganz erhebliche Verwandtschaft zur Faser vorhanden ist!

Diese gesteigerte Substantivität kann nun nicht auf der Verlängerung eines konjugierten Systems beruhen, sondern muß andere Ursachen haben. Als solche sieht man gegenwärtig nur die Erhöhung der Salzbeständigkeit durch Orthosubstitution an. Vielleicht, daß diese auch hauptsächlich für die substantiven Eigenschaften der Dehydrenium-farbstoffe verantwortlich ist.

Anders muß es sich mit dem durch die Dehydrierung auftretenden erheblichen bathochromen Effekt verhalten, der von kreßgelb bis veilblau geht. Hierfür kann die Orthosubstitution im 13-Phenylkern nicht verantwortlich sein, da Orthosubstituenten, auch wenn beide Orthostellen besetzt sind, keinen so wesentlichen bathochromen Effekt mit sich bringen. Als Ursache für diese Farbvertiefung kommt jedenfalls der neue Ringschluß zwischen den C-Atomen 12 und 14 entscheidend in Frage. Durch ihn entstehen neu u. a. ein Anthracen-, ein Phenanthren- und ein Benzanthron-ring. Es hat also eine erhebliche Verdichtung der Ringsysteme stattgefunden, die ja immer von einer verstärkten Lichtabsorption begleitet ist. Hinzu kommt, daß die neuen Ringsysteme in oxydierter Form, also als Anthrachinon- und Phenanthrenchinonsysteme [vgl. z. B. die Formeln V[1])] vorliegen, deren Einfluß gegenüber den Grund-



körpern auch farbvertiefend sein muß. Der scheinbare Widerspruch mit der von W. Dilthey aufgestellten Farbregel, nach der eine Erhöhung der Salzbeständigkeit mit einem hypsochromen

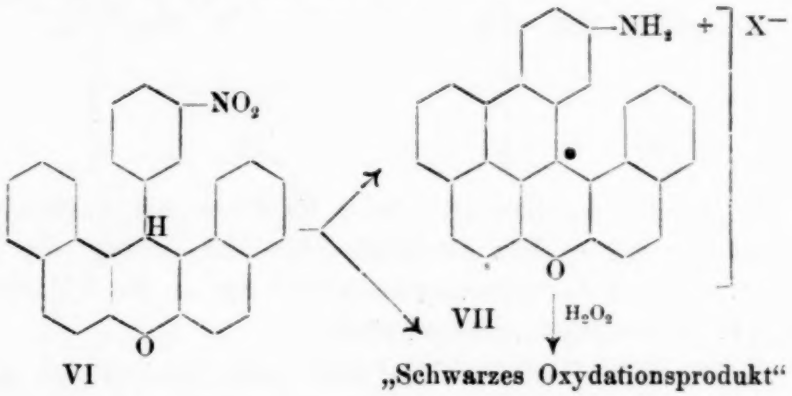
[1]) Man könnte natürlich noch eine ganze Reihe von Formeln mit verschiedener Lage der Lückenbindungen konstruieren.

Effekt einhergeht, erklärt sich durch die überragend starken bathochromen Momente des neuen Ringschlusses.

Die Wirkung der Auxochrome

Daß es sich bei dem dehydrierenden Ringschluß wirklich um das Auftreten neuer Chromophore handelt, wird deutlich, wenn man die Wirkung von Auxochromen betrachtet, die in den Meso-phenyl-kern eingeführt werden.

Ein erster derartiger Vertreter wurde im Laboratorium von Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein, Höchst, von den Herren Dr. Eckert und Dr. Hilpert durch Aluminiumchloridschmelze des meso-(m-Nitrophenyl)-dibenzoxanthans aufgefunden, eine merkwürdige Reaktion, da hierbei außer dem dehydrierenden Ringschluß und der Oxydation des Xanthans zum Xanthanol noch

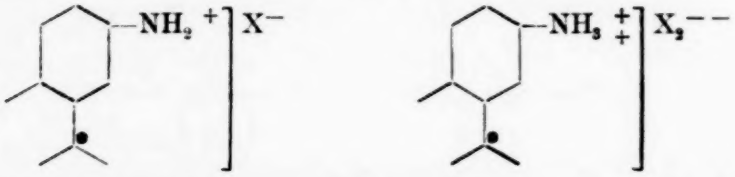


die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe erfolgte. Da hierfür der in der Molekel vorhandene Wasserstoff nicht ausreicht, somit eine intramolekulare Reduktion allein nicht in Frage kam, mußte der überschüssig gebrauchte Wasserstoff einer zweiten Molekel entstammen. Es war daher nicht weiter auffällig, daß aus dieser Aluminiumchloridschmelze der Farbstoff nur mit etwa 50% Ausbeute anfiel, während der Rest einen schwarzen unlöslichen Rückstand bildete, der nur durch eine veilblaue Lösungsfarbe in konz. Salpetersäure oder in konz. Schwefelsäure gekennzeichnet werden konnte. Dieser schwarze Körper stellt nun ein Oxydationsprodukt des grünen Farbstoffs dar, denn es gelingt leicht, die wäßrige Lösung desselben durch Erhitzen mit Perhydrol in einen amorphen, schwarz ausflockenden Stoff zu verwandeln, der ebenfalls nur in starker Salpeter-

oder Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich ist und somit sehr wahrscheinlich mit dem schwarzen Rückstand bei der Aluminiumchloridschmelze identisch ist[1]).

Der Nachweis, daß hier wirklich in der Aluminiumchloridschmelze aus der Nitrogruppe eine Aminogruppe geworden ist, erfolgt auf verschiedene Weise.

1. Zunächst sei festgestellt, daß der grüne Farbstoff das einsäurige Salz vorstellt. Bei Erhöhung der Säurekonzentration schlägt die Farbe in Veil um — durch Salzbildung an der Aminogruppe wird deren auxochrome Wirkung ausgeschaltet und die Salzfarbe des auxochromfreien Grundkörpers erhalten. Es ist also innerhalb des Carbeniumsalzes noch eine zweite basische Stelle vorhanden. Diese kann aber nur durch Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe entstanden sein.



2. Durch Acetylierung. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid, welches das grüne Salz zunächst grün löst, schlägt die Farbe bei eintretender Acetylierung nach Veil um — die NH_2-Gruppe wird als Auxochrom ausgeschaltet.

3. Derselbe Farbumschlag tritt beim Kochen des grünen Farbstoffs mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd durch Bildung der Benzal- oder Anisalverbindung ein.

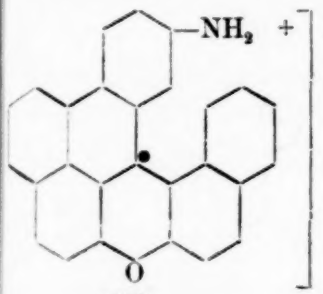
4. Die Aminogruppe ist diazotierbar; das Diazoniumsalz kupplungsfähig.

Durch diese Reaktionen wird erstens erwiesen, daß eine Aminogruppe vorhanden ist, und zweitens, daß ihr auxochrome Eigenschaften zukommen. Nicht bewiesen wird hierdurch ihre Stellung. Denn wenn es auch zunächst wahrscheinlich ist, daß die Dehydrierung in p-Stellung zur Aminogruppe erfolgt und das grüne Chlorid die Formel VIIa hat, so könnte sie doch auch in der o-Stellung erfolgen, was zur Formel VIIb führen müßte.

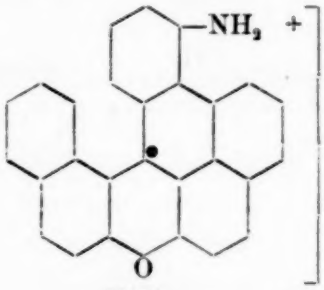
---

[1]) Der Stoff bedarf noch näherer Untersuchung, er ist vielleicht beiderseitig dehydriert und ringgeschlossen.

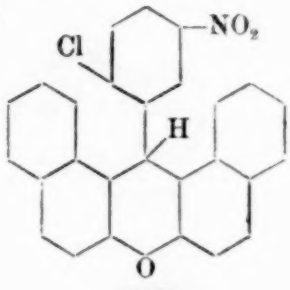
Eine Entscheidung in dieser Frage wurde durch Synthese bzw. Aluminiumchloridschmelze des Xanthans (VIII) zu führen versucht, in der Annahme, daß der Ringschluß durch HCl-Abspaltung zwischen den C-Atomen 12 und 14 statthaben würde und nach Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe der grüne Farbstoff VIIa entstehen und damit seine Konstitution gesichert sein würde. Die Reaktion verlief auch durchaus nach Wunsch. HCl wurde abgespalten, denn es entstand ein im Kern chlorfreies Salz, auch war die Nitro- zur Aminogruppe reduziert worden — aber der erhaltene Farbstoff war nicht das grüne Chlorid, sondern ein etwas blaueres Chlorid, welches, da es im übrigen die Veränderungen der unter 1—4 aufgeführten Reaktionen gab, als ein Isomeres desselben angesehen werden mußte. Man würde nun den Schluß zu ziehen geneigt sein,



VIIa



VIIb



VIII

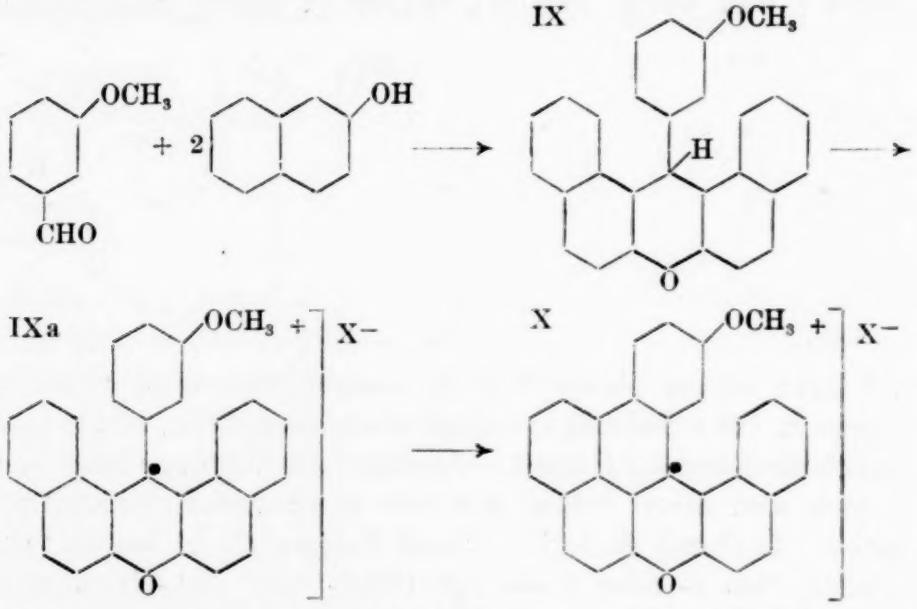
daß eben diesem blauen Salz die Formel VIIa mit der Aminogruppe in der p-Stellung zur Ringverknüpfungsstelle, dem grünen jedoch die Formel VIIb mit o-ständiger Aminogruppe zukomme. Jedoch wird dieser Schluß unsicher durch zwei Erfahrungstatsachen: 1. Durch W. Dilthey und F. Quint[1]) ist bekannt geworden, daß o- oder p-ständige Chlor- oder NO_2-Gruppen in der $AlCl_3$-Schmelze durch H-Atome ersetzt werden können, also ohne daß Ringschluß stattzufinden braucht. Zweitens sollten die Reaktionen (1—4), die mit der Aminogruppe vorgenommen werden können, bei ortho-ständiger Aminogruppe sterisch gehindert sein, also langsamer verlaufen. Das grüne Chlorid reagiert aber in allen Fällen rascher als das blaue, also umgekehrt wie erwartet.

Rein gefühlsmäßig beläßt man daher am besten vorläufig dem grünen Salz Formel VIIa und gibt dem blaugrünen Salz

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1575 (1936).

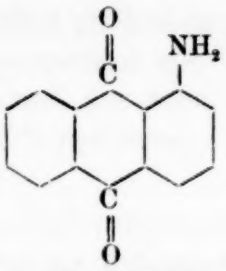
Formel VIIb. Zu entscheiden wird die Frage vielleicht sein, wenn der unter Belichtung, aber Erhaltung der Nitrogruppe dehydrierte Nitro-dehydrenium-Farbstoff reduziert werden kann. Die Durchführung dieses Versuchs ist auch deswegen von Wichtigkeit, um eine allerdings wenig wahrscheinliche Wanderung der Aminogruppe auszuschließen.

Durch die Auffindung des blaugrünen Isomeren wird die Feststellung der bathochromen Wirkung der Aminogruppe in m-Stellung gestärkt, da auch dieses blaugrüne Salz gegenüber dem Grundkörper entschieden tieferfarbig ist. Um jeden Zweifel auszuschließen — es könnte eine Eigentümlichkeit der NH_2-Gruppe vorliegen —, wurde entsprechend der Formelreihe IX—X eine Methoxygruppe in der m-Stellung eingeführt

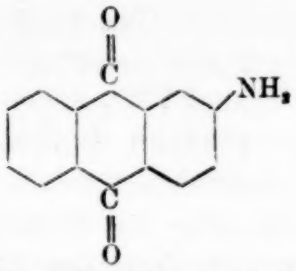


und ihre Wirkung auf die Farbe untersucht. Sie war entschieden bathochrom gegenüber dem Grundkörper. Daß es sich hier nicht um einen scheinbaren, sondern um einen echten bathochromen Effekt handelt, ergab sich aus spektrographischen Photoaufnahmen, deren Zustandekommen wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. E. Hertel verdanken, und die weiter unten ausführlich beschrieben sind.

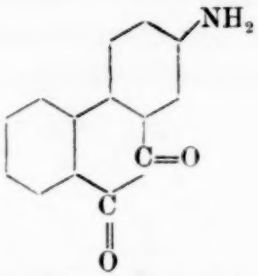
Um die Ursache der starken Auxochromwirkung in m-Stellung zu erkennen, empfiehlt es sich, einen Blick auf die Farbe von Amino-anthrachinonen bzw. -phenanthrenchinonen zu werfen.



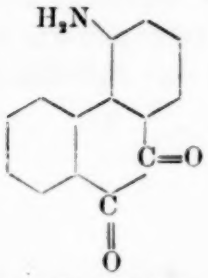
1-Amino-anthrachinon, rubinrote Nadeln, in Lösung rotgelb[1])



2-Amino-anthrachinon, rote Nadeln, in Lösung rot[2])



2-Amino-phenanthrenchinon, schwarz-violette Nadeln[3])



4-Amino-phenanthrenchinon, schwarzes Pulver mit rotem Oberflächenglanz[4])

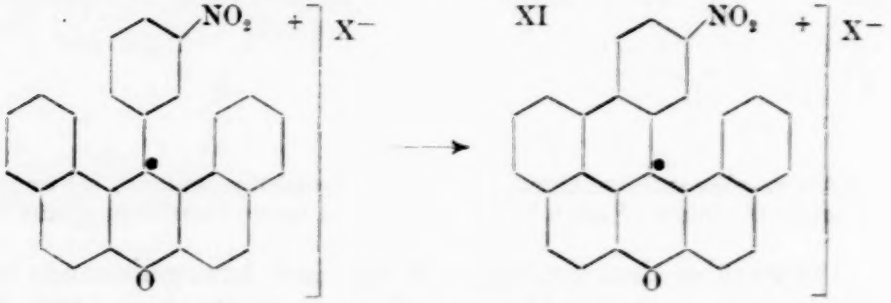
Gegenüber dem Grundkörper, der gelb bzw. gelborange ist, hat eine wesentliche Farbvertiefung stattgefunden. Da die Dehydreniumfarbstoffe, wie weiter oben schon gesagt ist, ein Phenanthrenchinon- und ein Anthrachinonskelett enthalten, ist es möglich, durch diese Analogien den bathochromen Einfluß der m-Substitution verständlicher zu machen. Dehydreniumfarbstoffe sind vom chemischen Standpunkt aus als Triarylcarbeniumsalze zu betrachten, farbchemisch jedoch kommt außer dem Heterocyclus ein neuer Chromophor hinzu. Da die Einführung einer Aminogruppe in 2,4-Stellung des Phenanthrenchinons — dies sind die entsprechenden Stellen in den Dehydreniumfarbstoffen — eine stärkere bathochrome Wirkung auszuüben scheint als in den entsprechenden Stellen des Anthrachinons, möchte man einer Formel Vb, die ein Phenanthrenchinonskelett hervortreten läßt, den Vorzug geben.

Unabhängig von dieser Überlegung könnte die Tatsache, daß 2-Amino-anthrachinon, welches die Aminogruppe in einer

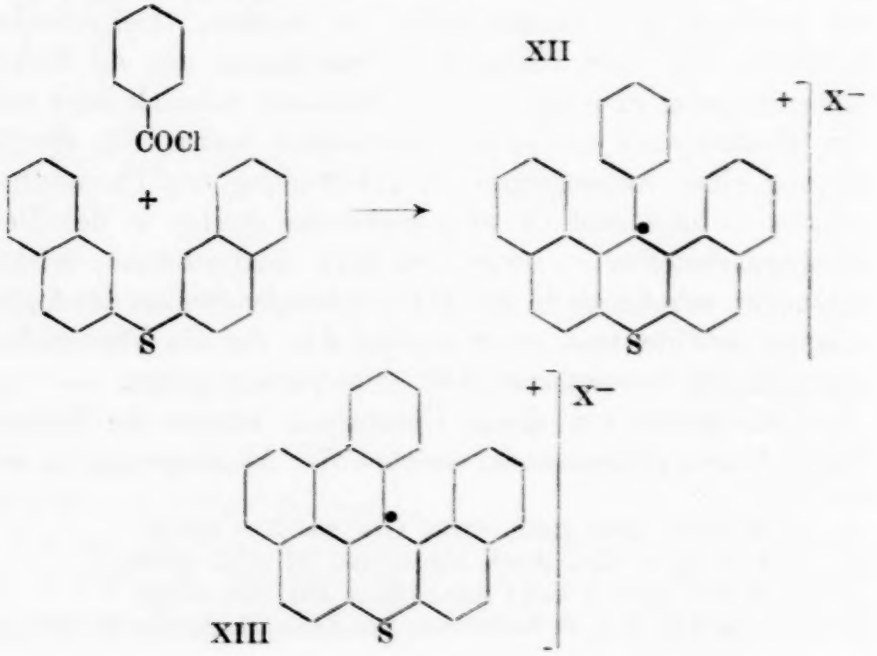
[1]) Körner, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 1790 (1882).
[2]) v. Preger, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1567 (1879).
[3]) A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **321**, 248 (1902).
[4]) J. Schmidt u. O. Scheirer, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 741 (1911).

mit Farbsalz VIIa vergleichbaren Stellung besitzt, tieferfarbig ist als 2-Amino-anthrachinon, bei dem die Aminogruppe in einer Formel VIIb entsprechenden Stelle steht, als Bestätigung für die gewählte Struktur für die beiden Isomeren VIIa und VIIb angesehen werden.

Um über die Wirkung eines negativierenden Auxochroms in der m-Stellung des 13-Phenylkerns Aufschluß zu erhalten, wurde durch Belichtung des 13-(m-Nitrophenyl)-dibenzoxantheniumperchlorats Ringschluß zwischen den C-Atomen 12 und 14 herbeigeführt, ohne daß wie bei der Aluminiumchloridschmelze eine Reduktion der Nitrogruppe einhergeht.

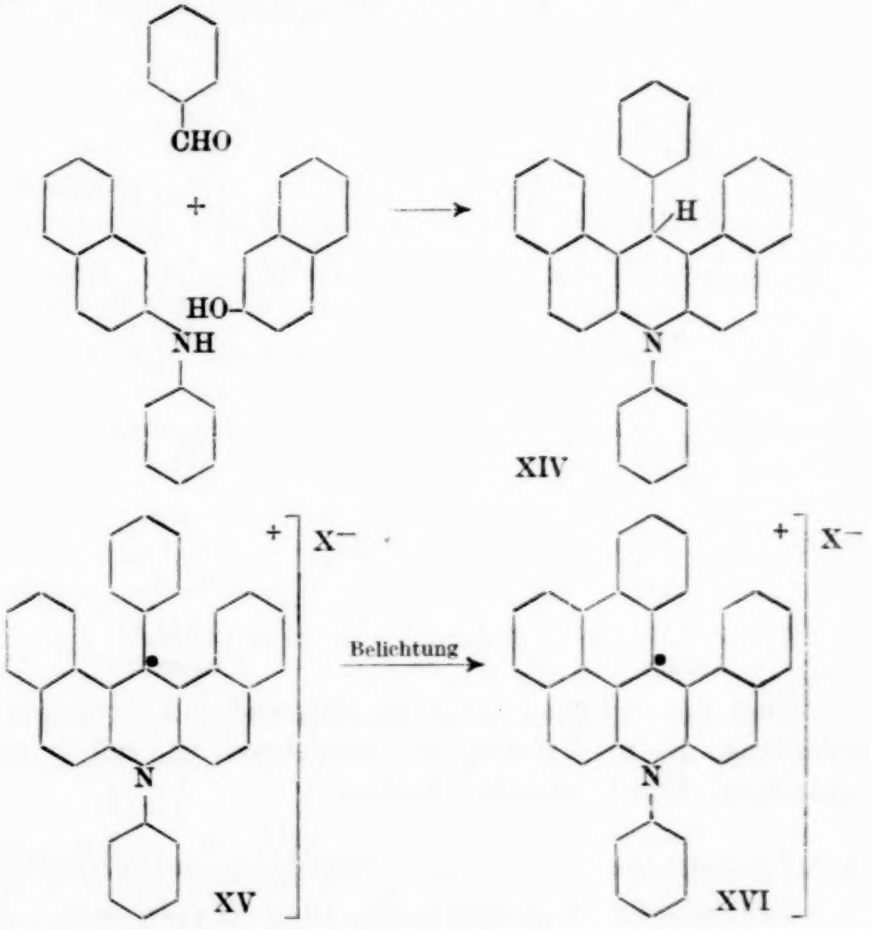


Das entstandene Farbsalz XI besitzt in Lösung violett-Farbe; wie weiter unten ausgeführt wird, liegt hier der erwartete geringe hypsochrome Effekt vor.



Es gelang die Reaktion auf verschiedene Ringisologen des m-Aryl-dibenzoxanthans zu übertragen. Unter Abweichung vom üblichen Reaktionsschema konnte nach Formelreihe XII—XIII ein m-Phenyl-dibenzo-thio-xantheniumsalz synthetisiert werden, das durch Belichtung in den Dehydreniumfarbstoff XIII übergeht. Außer einem bathochromen Effekt — das Salz XIII ist blau — ist eine Eigenschaftsveränderung gegenüber dem O-Isologen bei allen diesen Verbindungen kaum festzustellen.

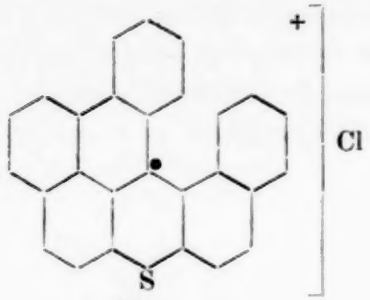
Der Ersatz des Sauerstoffs im Pyranring durch $N—C_6H_5$, also der Übergang in die Reihe der Acrideniumfarbstoffe, gelang nach dem Reaktionsschema XIV—XVI.



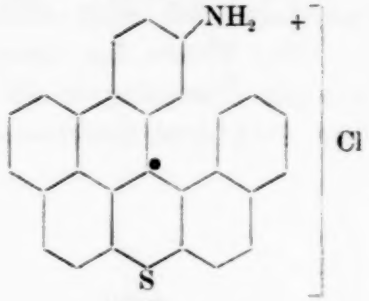
Neben einem stark hypsochromen Effekt hat der Stickstoffringschluß eine wesentliche Steigerung der Basizität des Farbsalzes XV gegenüber dem Sauerstoffisologen zur Folge. Belichtung bewirkt auch bei ihm Dehydrierung. Der entstehende

Farbstoff XVI besitzt in Lösung bei Durchsicht eine schwach veilrote Farbe, die in der Aufsicht von einer sehr starken gelbgrünen Fluorescenz überdeckt wird.

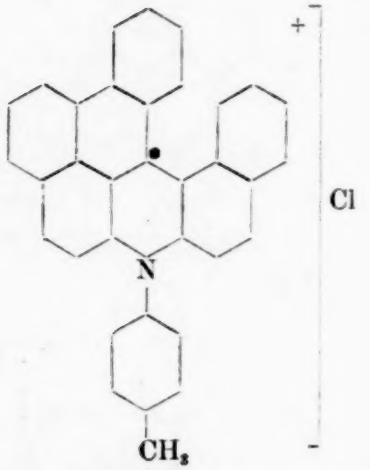
Sowohl in der Schwefel- als auch in der Stickstoffreihe zeigt sich die bathochrome Wirkung eines in m-Stellung des 13-Phenylkerns eingeführten Auxochroms. Bei den folgenden Salzpaaren sind die Farben in wäßriger Lösung verglichen.



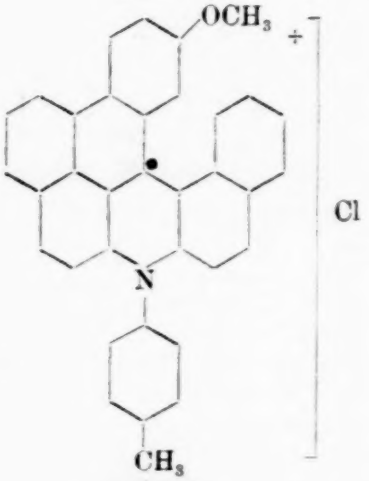
blau



grün



orange



weinrot

Über die Wirkung eines positivierenden Auxochroms in p-Stellung, die als hypsochrom anzunehmen ist, soll in einer besonderen Arbeit berichtet werden.

Absorptionsspektren von Dehydreniumfarbstoffen[1])

Technische Durchführung der Messungen. Zur Messung wurden Lösungen der Farbsalze in Essigsäure-

[1]) Für die Anleitung zur Durchführung und der Beurteilung der optischen Messungen sind wir Herrn Prof. Dr. E. Hertel, Danzig, zu Dank verpflichtet.

anhydrid und, soweit die Chloride vorlagen, in Wasser angewandt. Da bei nur einer Konzentration zur Ausmessung des ganzen Spektrums und zur Erfassung des Maximums der Absorption eine Reduktion der Schichtdicken auf 0,1 cm nötig gewesen wäre, wurde immer mit zwei Lösungen, mit einer 0,00025-normalen und einer auf das 10-fache verdünnten Lösung gearbeitet. Diese Arbeitsweise war statthaft, da sich die Spektren der 1 cm dicken der verdünnten und der 10 cm dicken der konz. Lösung deckten, die Lichtabsorption der Lösungen also dem Beerschen Gesetz folgte. Die durch ein Strichgitter erzeugten Spektren wurden schließlich auf gut durchsensibilisierten Platten photographiert.

Allgemeiner Charakter der Absorption. Die Absorption der Dehydreniumfarbstoffe besteht im sichtbaren Gebiet aus mehreren, in ihrer Intensität sehr unterschiedlichen Banden. Meistens sind es zwei Banden. Die Farbsalze der ms-Aryl-dibenzoxantheniumsalze, also der Ausgangsstoffe, zeigen einen wesentlich einfacheren Verlauf der Absorptionskurve, die nur ein Maximum im Sichtbaren hat.

Einfluß der Auxochrome auf die Absorption (Abb. 1). In der m-Stellung des ms-Phenylkerns stehende positivierende Auxochrome ($-OCH_3$, $-NH_2$) verschieben die starke Absorptionsbande nach längeren Wellen, rufen also eine bathochromen Effekt hervor. An der Lage der schwachen Bande ändern sie hingegen nichts. Darüber hinaus macht sich aber auch eine Verbreiterung der Banden bemerkbar.

Die Wirkung eines negativierenden Auxochroms (NO_2) in m-Stellung des meso-Phenylkerns ist schwach hypsochrom, da die starke Bande um ein Geringes nach kürzeren Wellen verschoben wird, während die schwache Bande fast an derselben Stelle bleibt. Das im Rot bei etwa 690 mμ auftretende Band beruht, wie sich nachträgliich herausstellte, auf einer geringen Beimengung des grünen Aminofarbstoffs, der sich unter dem Einfluß der Bestrahlung durch Reduktion dennoch gebildet hatte. Seine Gegenwart konnte durch Dr. Horst Stephan nachgewiesen werden.

Ein in der p-Stellung des ms-Phenylkerns befindliches Cl-Atom hat nur sehr geringe Wirkung. Bei sonst vollkommen

gleichem Charakter der Absorption ist eine nur geringe Verschiebung der starken Bande nach kürzeren Wellen eingetreten.

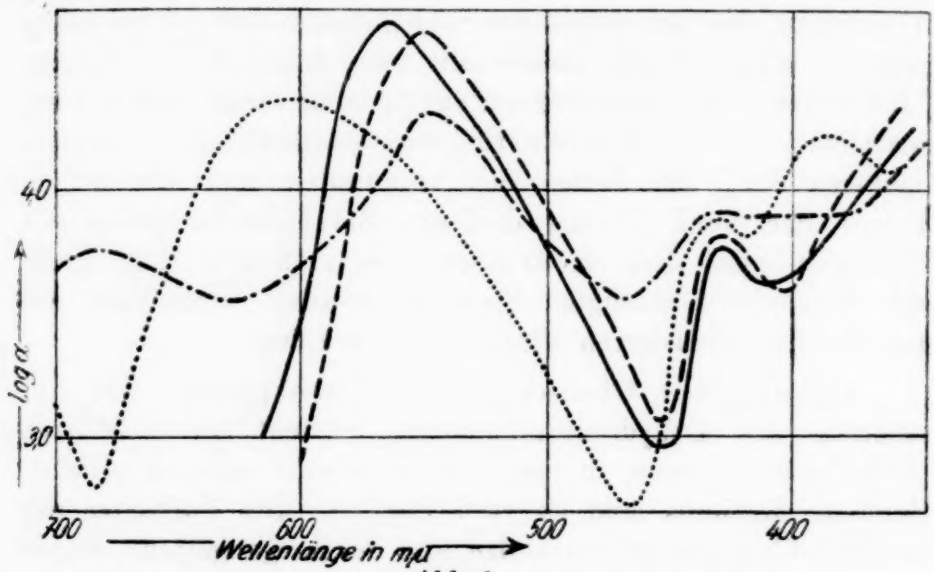
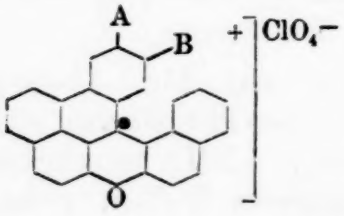


Abb. 1



——— A=H, B=H
– – – – A=Cl, B=H
····· A=H, B=OCH_3
–·–·– A=H, B=NO_2
Lösungsmittel: Eg.-anhydrid

Absorption der Ringisologen (Abb. 2). Beim Ersatz des Sauerstoffs des Pyranrings durch Schwefel wurde ein blauer Farbstoff erhalten. Die Absorptionskurve zeigt, daß es sich hier um einen echten bathochromen Effekt handelt. Beide Banden sind um einen gleichen Betrag nach längeren Wellen verschoben. Ringschluß durch N–R hat neben einer stark hypochromen Wirkung eine Änderung des Absorptionscharakters zur Folge. Die Kurve verläuft bedeutend steiler und zeigt an einem Ast einen treppenförmigen Abfall, der auf eine Ineinanderschachtelung mehrerer Banden schließen läßt.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption (Abb. 3). Die Lösung der Chloride der Dehydreniumfarbstoffe zeigt in Wasser ganz allgemein eine tiefere Farbe als die ihrer Perchlorate in Essigsäureanhydrid. In einem Fall, nämlich beim Dehydro-ms-phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorat

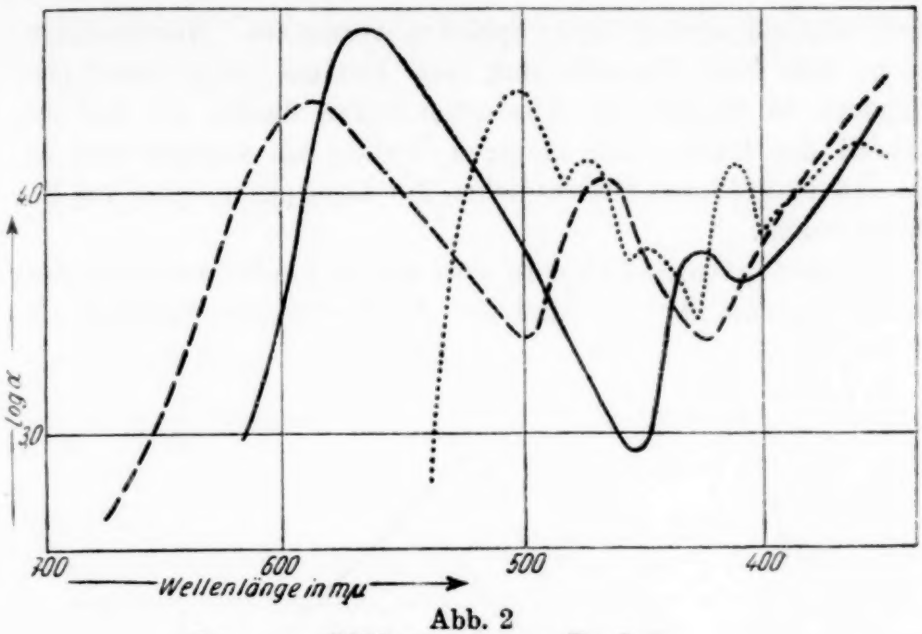
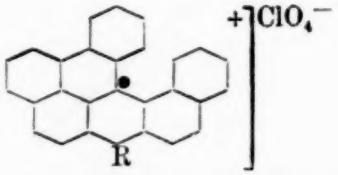


Abb. 2



——— R=O
– – – – R=S
····· R=N—C_6H_5
Lösungsmittel: Eg.-anhydrid

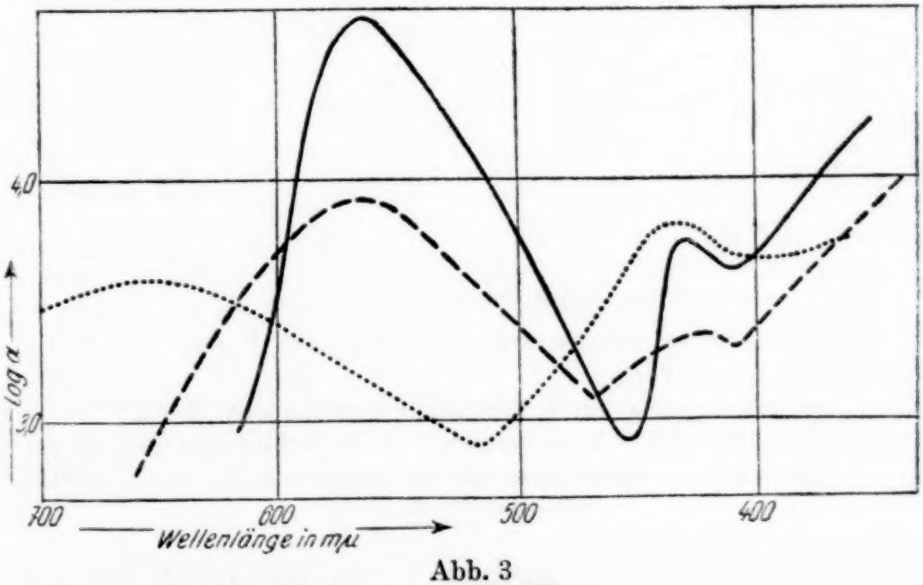
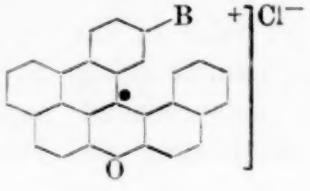


Abb. 3



– – – – B=H
····· B=NH_2
Lösungsmittel: Wasser
——— B=H
aber Perchlorat in Eg.-anhydrid gelöst

und -chlorid wurden beide Spektren vermessen. Hierbei zeigte sich, daß eine Verschiebung der Maxima nicht stattfindet, sondern in Wasser die Absorptionskurve flacher ist und der Abfall der Kurve nach längeren Wellen hin weniger steil ist, so daß in größeren Schichtdicken die Absorption weiter ins Rot hineinreicht.

Absorptionsspektren von ms-Aryl-dibenzoxantheniumsalzen (Abb. 4). Bei der Aufnahme von Spektren der

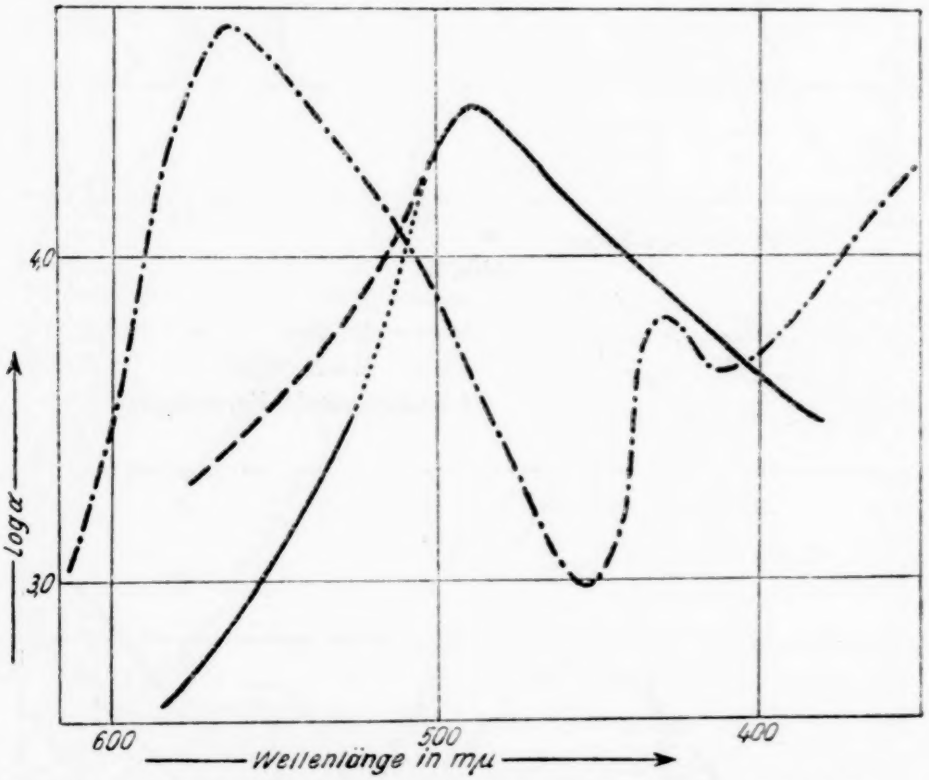
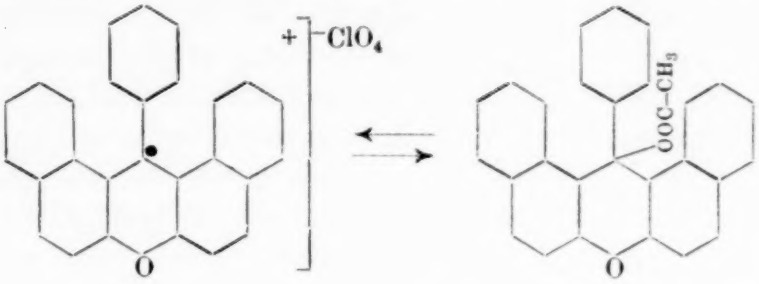


Abb. 4. 9-Phenyl-dibenzoxantheniumperchlorat (Formel I, S. 49)
——— gemessene Werte
– – – – gemessene, aber durch Belichtung verschobene Werte
····· wahrscheinlicher Kurvenverlauf bei Ausschluß des Belichtungseffekts
–·–·– Dehydro-9-phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorat (Formel II, S. 49)

ms-Aryl-dibenzoxantheniumsalze traten Schwierigkeiten auf. Beim Verdünnen der 0,0005 n-Lösung der Salze in Essigsäureanhydrid oder in Essigsäure trat, wahrscheinlich infolge Esterbildung am Kohlenstoff–Chromophor, entsprechend untenstehender Formulierung, Ausbleichung der Lösung ein. Durch

einen Tropfen 70%-iger Perchlorsäure auf 50 ccm der Lösung konnte der Vorgang jedoch rückgängig gemacht werden.



orange farblos

Die spektrale Vermessung einer solchen Lösung zeigte aber, daß die auf das 10-fache verdünnte Lösung farbstärker war, als der Verdünnung entsprochen hätte. Zunächst wurde natürlich angenommen, daß hier ein Verdünnungseffekt vorliege, derart, daß die Dissoziation mit der Verdünnung zunehme. Eine genauere Untersuchung des Phänomens bestätigte diese Ansicht aber nicht. Vielmehr erfolgt während der Aufnahme, die 20—30 Minuten dauert und während der die Lösung von einer starken Lichtquelle bestrahlt wird, eine Umsetzung des ms-Aryl-dibenzoxantheniumsalzes zum Dehydreniumfarbstoff. Da dieser aber stärker und bei anderen Wellenlängen absorbiert, ist die scheinbare Zunahme der Farbintensität erklärlich. Bei der konz. Lösung tritt dieser Belichtungseffekt infolge der starken Absorption nicht in Erscheinung.

Diese Auffassung wurde durch einen Versuch, bei dem mehrere Spektren von Lösungen aufgenommen wurden, die 0, 5, 10 usw. Minuten im Balygefäß belichtet worden waren, bewiesen. Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen der Aufnahme merkliche Umsetzung stattfindet, denn die Absorptionskurven nehmen von Aufnahme zu Aufnahme mehr die Gestalt der Kurve des Dehydreniumfarbstoffs an.

Der I. G.-Farbenindustrie A.-G. Frankfurt (Main) Höchst, insbesondere den Herren Dr. Kränzlein, Dr. Pfaffendorf und Dr. Eckert sagen wir für ihre wertvolle Hilfe bei der Bearbeitung dieser neuen Farbstoffklasse unseren verbindlichsten Dank.

Versuchsergebnisse

Bei der Synthese von meso-Phenyl-dibenzoxanthanen wird meist von Benzaldehyden ausgegangen, die sich in Eisessig oder Alkohol unter der katalytischen Wirkung starker Säuren glatt mit 2 Mol β-Naphthol kondensieren lassen, wobei zugleich in sekundärer Reaktion durch Wasseraustritt zwischen den OH-Gruppen des Naphthols der Pyranring geschlossen wird. In ebenso glatter und einfacher Weise reagiert Benzalchlorid, jedoch ohne Zugabe von Säure, wie folgender Versuch zeigt.

m-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthan aus Benzalchlorid und β-Naphthol

Eine Mischung von 8 g Benzalchlorid und 15 g β-Naphthol wird auf dem Wasserbad unter Umrühren erwärmt, wobei HCl-Gas entweicht und die Masse gegen Ende der Reaktion erstarrt. Ausbeute 18,0 g = 97% d. Th. Ein Mischschmelzpunkt mit m-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthan 190°, das aus Benzaldehyd und β-Naphthol erhalten worden war, zeigte keine Depression.

Man kann die Kondensation auch durch 1-stündiges Kochen in äthyl-alkoholischer Lösung vornehmen.

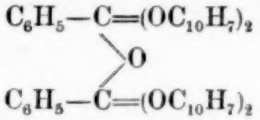
Bei einer Übertragung dieser Reaktion auf Benzotrichlorid müßten Xantheniumsalze erhalten werden. Es hat sich aber überraschenderweise gezeigt, daß die Reaktion in anderer Richtung verläuft. Nicht das α-ständige H-Atom des β-Naphthols tritt mit einem Chloratom des Benzotrichlorids aus, wie beim Benzalchlorid, sondern die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen erweisen sich in diesem Fall, wie der folgende Versuch wahrscheinlich macht, als reaktionsfähiger.

O. Doebner[1]) ließ Benzotrichlorid auf β-Naphthol (1:2) ohne Lösungsmittel unter Erhitzen auf dem Wasserbad aufeinander einwirken. Er erhielt einen farblosen Körper, der über 350° schmelzen soll, in Alkohol und in Benzol fast unlöslich ist und mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie gibt, vielmehr von ihr in Benzoesäure und β-Naphthol zerlegt wird. Doebner faßt ihn auf Grund seiner Analysen und

[1]) O. Doebner, Liebigs Ann. Chem. 257, 59 (1890).

dieser Eigenschaften als das Anhydrid eines Orthobenzoesäure-β-naphthylesters auf (Formel XVII).

XVII



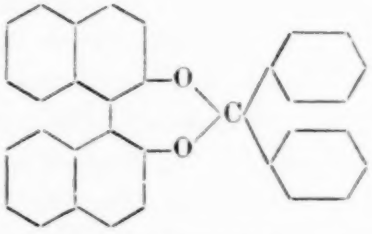
Die Wiederholung des Doebnerschen Versuchs ergab einen Körper mit den beschriebenen Eigenschaften. Eine Differenz in den Schmelzpunkten — gefunden 335° — liegt darin begründet, daß der Doebnersche Wert geschätzt ist.

38,21 mg Subst.: 118,38 mg CO_2, 17,58 mg H_2O. — 0,1174 g Subst.: 15,214 g Phenanthren, d – 0,117°.

$C_{54}H_{38}O_5$	Ber.	C 84,57	H 5,00	M 766
	Gef.	„ 84,49	„ 5,15	„ 792

Eine gewisse Bestätigung für die Doebnersche Formulierung kann man in folgendem Versuch sehen, in dem aus Dinaphthol und Benzphenon-dichlorid sich zweifellos ein Ketonacetal, das Benzophenon-α,α'-di-naphthol-β,β'-acetal, bildet (Formel XVIII).

XVIII



2,8 g Dinaphthol und 2,4 g Benzophenondichlorid wurden in Mischung in einem offenen Kolben im Ölbad auf 130° erhitzt, wobei HCl-Gasentwicklung eintrat. Nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 145—150° läßt man erkalten. Das erstarrte harzähnliche Reaktionsprodukt wird in Aceton aufgenommen, aus dem sich innerhalb eines Tages schwach gelbe Krystalle ausscheiden. Erhalten 2,2 g. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol Schmp. 238°.

Die Substanz ist unlöslich in starker Natronlauge, in Alkohol und in Ligroin. Sie löst sich in Toluol, schwerer in Benzol. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie keine Halochromie.

4,932 mg Subst.: 15,930 mg CO_2, 2,220 mg H_2O[1]). — 91,0, 200,3 mg Subst.: 25,53 g Benzol, d – 0,427°, 0,930°.

[1]) Analyse von Dr. Schoeller, Berlin.

$C_{33}H_{22}O_2$	Ber.	C 87,96	H 4,97	M 450
	Gef.	„ 88,08	„ 5,04	„ 425, 430

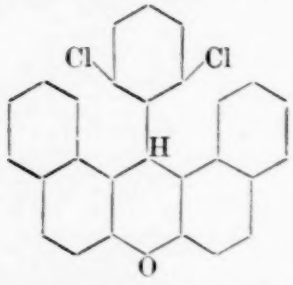
Auch in Gegenwart von $AlCl_3$ verläuft die Reaktion in derselben Richtung. Es liegt hier ein äußerst beständiger Siebenring vor.

Kondensation von Benzotrichlorid und β-Naphthol in Äthanol

4 g Benzotrichlorid und 8 g β-Naphthol werden in 75 ccm Äthylalkohol gelöst und die Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der noch warmen Lösung fällt ein farbloser, krystalliner Körper aus, der nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 189° schmilzt. Ein Mischschmelzpunkt mit m-Phenyl-dibenzoxanthan zeigt keine Depression. Das Benzotrichlorid muß also durch den Alkohol zum Benzalchlorid reduziert worden sein, das dann seinerseits mit β-Naphthol iu Reaktion trat.

Bei der Frage, welche Stellen des β-Naphthols bei der Kondensation mit Benzaldehyden oder Benzalchlorid in Reaktion treten, brauchen wir nur auf die α- und die β′-Stellung des die OH-Gruppe tragenden Benzolkerns des β-Naphthols einen Verdacht zu hegen, da andere Stellen, wegen des in sekundärer Reaktion sich bildenden Pyranrings, von vornherein ausscheiden. Einen Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, daß der Eingriff in α-Stellung erfolgt, kann der negative Verlauf der Versuche geben, die darauf abzielten, Benzalchlorid mit 2-Oxy-1-Napthoesäure oder 1-Brom-2-Naphthol zu kondensieren.

9-(2,6-Dichlorphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan



3 g 2,6-Dichlorbenzaldehyd und 4,9 g β-Naphthol (Molv. 1:2) werden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 10 ccm einer 30%igen Lösung von HBr in Eisessig versetzt. Nach

2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad hat sich ein farbloser, krystalliner Körper abgeschieden. Die Kondensation verläuft innerhalb von 24 Stunden auch bei Zimmertemperatur. Man kann unter sonst gleichen Bedingungen die Kondensation auch durch Sättigen der Lösung mit HCl-Gas herbeiführen.

Erhalten: 6,5 g, 88% d. Th. Der Körper ist unlöslich in verd. NaOH und in Alkohol. Er löst sich in Benzol, in Ligroin und schwerer in Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst erst in der Hitze gelb mit grüner Fluorescenz. Sein Schmelzpunkt liegt nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 264° bis 265°.

105,9 mg Subst.: 295,5 mg CO_2, 34,8 mg H_2O[1]). — 0,1073 g Subst.: 0,2980 g CO_2, 0,0371 g H_2O. — 121,2 mg Subst.: 81,6 mg AgCl.

$C_{27}H_{16}OCl_2$	Ber.	C 75,88	H 3,8	Cl 16,6
	Gef.	„ 76,1, 75,7	„ 3,7, 3,9	„ 16,6

Salze des 9-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthanols (Formel IV)

Chlorid (Formel IV). (Oxydation des Methankörpers.) 4 g des Methankörpers werden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 1,2 g (0,5 Mol Überschuß) Braunstein versetzt. Leitet man nun in die siedende Lösung HCl-Gas ein, so färbt sich die Lösung rot und nach einigen Minuten beginnt sich das Oxydationsprodukt in Form seines gut krystallisierenden Chlorids abzuscheiden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Chlorid bildet gut ausgebildete rote prismatische Krystalle, die sich in Aceton, in Alkohol, in Eisessig und in Wasser mit roter Farbe lösen. Die wäßrige Lösung zeigt auch beim Erhitzen auf die Siedetemperatur keine Veränderung.

Perchlorat (Formel IV): Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von Perchlorsäure das Perchlorat als amorpher, roter Niederschlag aus. Bei vorsichtiger Zugabe der Säure gelingt es jedoch, das Salz sofort in krystalliner Form, nämlich als feine, rote Nädelchen zu erhalten. Das Salz wird aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiert. Um ein Produkt zu erhalten, das richtige

[1]) C–H-Bestimmung: cand. chem. K. Hess.

Analysenwerte gibt, muß man die Mutterlauge sehr langsam erkalten lassen. Es kommt so in roten Stäbchen heraus, die bei 293—295° u. Zers. schmelzen. Die Halochromie in H_2SO_4-Konz. ist gelb mit grüner Fluorescenz.

0,14475 g Subst.: 0,3264 g CO_2, 0,0385 g H_2O. — 105,8 mg Subst.: 86,8 mg AgCl.

$C_{27}H_{15}O_5Cl_3$	Ber.	C 61,7	H 2,9	Cl 20,2
	Gef.	„ 61,5	„ 3,0	„ 20,3

Farbreaktion der Salze mit Alkali. Die Lösung der Salze des 9(2,6-Dichlorphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenols in Pyridin färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen verd. NaOH oder methylalkoholischem Kali tiefgrün. Mit Ammoniak oder mit Aminen in Pyridin tritt diese Farbreaktion nicht ein.

Nitrierung von m-(2,6-Dichlorphenyl)-dibenzoxanthan

2 g des Pyranderivats werden in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) aufgeschlämmt und die Mischung unter öfterem Aufrühren auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nitrose Gase entweichen und die Lösung sich rot färbt. Nachdem der Körper nach etwa 2 Stunden in Lösung gegangen ist, wird die erkaltete Lösung mit Äther überschichtet und mäßig stark turbiniert. Es fällt ein roter krystalliner Körper, das Nitrat des nitrierten Produktes, aus. Erhalten 1,2 g.

Durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Perchlorsäure gewinnt man ein Perchlorat, das sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei Stoffe zerlegen läßt.

1. Orangefarbene Blättchen vom Schmp. 308—312°. Lösen sich in Eisessig mit orangegelber Farbe.

10,691 mg Subst.: 0,420 ccm N_2 (13°, 750 mm).

$C_{27}H_{13}O_9N_2Cl_3$ Ber. N 4,55 Gef. N 4,68

2. Gelbe Blättchen vom Schmp. 275—280°. Lösen sich in Eisessig mit gelber Farbe.

11,641 mg Subst.: 0,613 ccm N_2 (13°, 757).

$C_{27}H_{12}O_{11}N_3Cl_3$ Ber. N 6,36 Gef. N 6,26

Die Salze lösen sich in Pyridin mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Natriummethylat schlägt die Farbe in Rot um.

Die Stellung der Nitrogruppen ist ungewiß. Man geht aber wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß sie an die

Naphthalinkerne herangetreten sind. O. Dischendorfer[1]) erhielt bei der Nitrierung des Grundkörpers ebenfalls di- und trinitrierte Produkte, bei denen er bezüglich der Stellung der Nitrogruppen dieselbe Annahme machte. Die nähere Untersuchung dieser Stoffe steht noch aus.

2,6-Dichlorbenzoesäurechlorid

50 g Dichlorbenzaldehyd werden einem Rundkolben auf dem Wasserbad zum Schmelzen gebracht und in die Schmelze ein mäßig starker Strom von Chlorgas eingeleitet, während die Reaktionsmischung von einer 700 Watt Nitraphotlampe bestrahlt wird. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung, so daß ein weiteres Erhitzen unnötig ist. Das Säurechlorid wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 126—128° bei 18 mm. Erhalten 38 g = 58% d. Th. Von Cohen und Briggs[2]) ist ein Siedepunkt von 142—143°/21 mm angegeben. Zur Klärung wurde das Amid der Säure dargestellt, für das ein Schmelzpunkt von 198° gefunden wurde, während er von S. Reich[3]) mit 202° angegeben ist. Eine Analyse des Amids ergab:

47,64 mg Subst.: 76,86 mg CO_2, 12,38 mg H_2O. — 8,33 mg Subst.: 0,530 ccm N (22°, 743 mm).

$C_7H_5OCl_2N$	Ber.	C 44,2	H 2,6	N 7,37
	Gef.	„ 44,0	„ 2,9	„ 7,47

Trotz den Differenzen darf wohl angenommen werden, daß hier das gewünschte Chlorid vorliegt[4]), zumal man auch auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation des Aldehyds, zur Säure und nachfolgende Behandlung dieser Säure mit Thionylchlorid zum selben Produkt kam.

Die Darstellung aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd durch Chlorierung wurde von Cand. chem. Helmut Wetzler wiederholt. Die Hauptfraktion seines Produktes ging bei 123—125° bei 13,5 mm über.

---

[1]) O. Dischendorfer, Mh. Chem. **50**, 16 (1929).
[2]) J. chem. Soc. London **83**, 1214 (1903).
[3]) Bull. Soc. chim. France [4] **21**, 223 (1917).
[4]) Eine noch eingehendere Untersuchung ist beabsichtigt.

2,6-Dichlorbenzaldehyd + Thionaphthol

3 g Aldehyd und 5,5 g β-Thionaphthol wurden unter Erhitzen in Eisessig gelöst und mit 10 ccm 20%iger HBr in Eisessig versetzt. Nach einigen Minuten begann sich ein farbloses Öl abzuscheiden, das 24 Stunden später erstarrt war, während aus der erkalteten Lösung ebenfalls Kondensationsprodukt in krystalliner Form ausgefallen war. Ausbeute 7,2 g. Aus Ligroin wird die Substanz bei 94—95° glasig, bräunt sich erst über 200°. Die Substanz gibt mit konz. Schwefelsäure nach einigen Minuten eine rote Farbe, die aber nur wenige Stunden beständig ist.

59,01 mg Subst.: 147,57 mg CO_2, 21,20 mg H_2O. — 134,2 mg Subst.: 133,4 mg $BaSO_4$. — 10,12 mg Subst. gaben in 188,0 mg Campher eine Depression von 4,4°.

$C_{27}H_{18}S_2Cl_2$	Ber.	C 67,9	H 3,8	S 13,4	M 477
	Gef.	„ 68,1	„ 4,0	„ 13,6	„ 489

Formeln seien nicht diskutiert.

2,6-Dichlor-5-nitro-benzaldehyd + β-Naphthol

In eine Lösung von 8 g Aldehyd und 10,6 g β-Naphthol in 100 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur 2 Minuten lang ein mäßig starker Strom von HCl-Gas eingeleitet. Nach 12 Stunden hat sich das gelbe Kondensationsprodukt (12 g) in krystalliner Form ausgeschieden. Schmp. 246—247° u. Zers. aus Eisessig ungelöst. In konz. Schwefelsäure färbt er sich in ganz kurzer Zeit rot.

Die Analysen stimmen aber nicht auf das gewünschte Produkt, sondern auf einen Körper, indem bei sonst gleicher Konstitution ein Cl-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist.

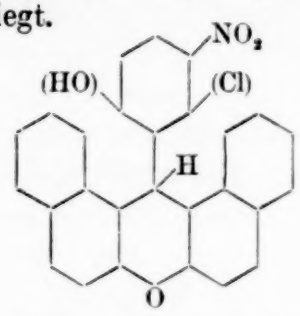
45,40 mg Subst.: 119,2 mg CO_2, 13,40 mg H_2O. — 4,525 mg Subst.: 11,880 mg CO_2, 1,640 mg H_2O[1]). — 8,394 mg Subst.: 0,223 ccm N (19°, 760 mm). — 153,4 mg Subst.: 47,9 mg AgCl.

$C_{27}H_{16}O_4NCl$	Ber.	C 71,47	H 3,54	N 3,1	Cl 7,8
	Gef.	„ 71,61, 71,60	„ 3,30, 4,07	„ 3,1	„ 7,7

Auf Grund dieser Analysen und der später beschriebenen Acetylierung darf man annehmen, daß bei der Kondensation ein Chloratom, welches ist ungewiß, durch eine OH-Gruppe

[1]) Analyse Dr. Schoeller, Berlin.

ersetzt worden ist, also ein 9-(x-Oxy-x-chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthan vorliegt.



Die Substanz vermag mit 1 Mol Pyridin zu krystallisieren. Sie kommt aus Pyridin in schönen, schwachgelben Prismen heraus, die bei 160—180° bei gewöhnlichem Druck, und unter 140° i. V. ihr Pyridin verlieren.

7,293 mg Subst.: 0,332 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{32}H_{21}O_4N_2Cl$ Ber. N 5,26 Gef. N 5,36

554,8 mg Subst. nahmen beim Trocknen i. V. bei 140° 85,0 mg ab.

Ber. Pyridin 14,8 Gef. Pyridin 15,2

Vergeblich wurde versucht, das Carbinol oder ein Salz aus dem Körper herzustellen.

Acetylderivat. Der Xanthankörper, Schmp. 240°, wird in heißem Essigsäure-anhydrid mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung färbt sich rot, verblaßt aber nach einigen Minuten wieder, wobei sich das Acetylierungsprodukt in prächtigen, farblosen Blättchen und nahezu quantitativer Ausbeute abscheidet. Der Schmelzpunkt der Substanz, die sich mit konz. Schwefelsäure im Verlauf einiger Minuten rot färbt, liegt bei 318—320° (u. Zers.).

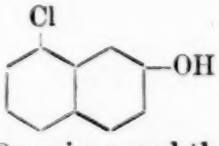
Löslich in: Xylol und Toluol. Unlöslich in: Eisessig, verd. Natronlauge und Alkohol.

47,88 mg Subst.: 122,86 mg CO_2, 15,90 mg H_2O. — 8,134 mg Subst.: 0,210 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{29}H_{18}O_5NCl$ Ber. C 70,2 H 3,65 N 2,8
Gef. „ 70,0 „ 3,72 „ 3,0

Diese Stoffe werden noch weiter untersucht.

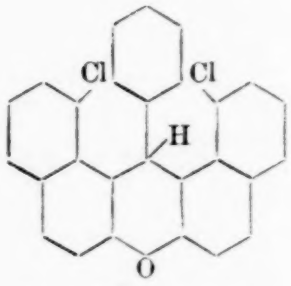
Darstellung von 2-Oxy-8-chlor-naphthalin aus 2-Oxy-8-amino-naphthalin



Eine Aufschlämmung von 50 g 2-Oxy-8-amino-naphthalin

in 600 ccm rauchender Salzsäure wird unter Kühlung (Eis–Kochsalzgemisch) innerhalb 2—3 Stunden mit einer Lösung von 21 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser diazotiert. Hierauf läßt man die Diazolösung langsam in eine Kupferchlorürlösung einfließen, die man nach H. Meyer[1]) aus 25 g Kupfersulfat, 13 g Kupfer, 12 g Natriumchlorid und 50 ccm Wasser hergestellt hat, wobei sich unter Aufschäumen ein schwarzes, bald verharzendes Öl abscheidet. Bei der nun anschließenden Wasserdampfdestillation mit überhitztem Dampf von 200—230° geht das Chlornaphthol langsam in reiner Form über. Verfilzte farblose Nädelchen vom Schmp. 101°, die alle Eigenschaften des in der Literatur beschriebenen Produktes[2]) besitzen, welches aus der Croceinsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhalten wurde.

Kondensation von 2-Oxy-8-chlor-naphthalin mit Benzaldehyd



2 g 2-Oxy-8-chlor-naphthalin und 1 g Benzaldehyd werden in einem verschlossenen Fläschchen mit 7 ccm einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoff–Eisessiglösung versetzt, wobei dunkle Rotfärbung auftritt. Im Verlauf 1 Stunde beginnen farblose Nädelchen auszufallen, die sich rasch vermehren, so daß die Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Nach 24 Stunden wird auf einer Sinternutsche abgesaugt und mehrmals mit Eisessig gewaschen. Der Körper ist analysenrein, da einmaliges Umlösen aus Aceton den Schmelzpunkt nur unwesentlich verändert. Er liegt bei 213—214,5°. Ausbeute 1,8 g. Farblose Nadeln, die, in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, sich beim Erwärmen mit braunroter Farbe ohne Fluorescenz lösen. Sie lösen sich leicht in Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol; in Natronlauge lösen sie sich nicht.

---

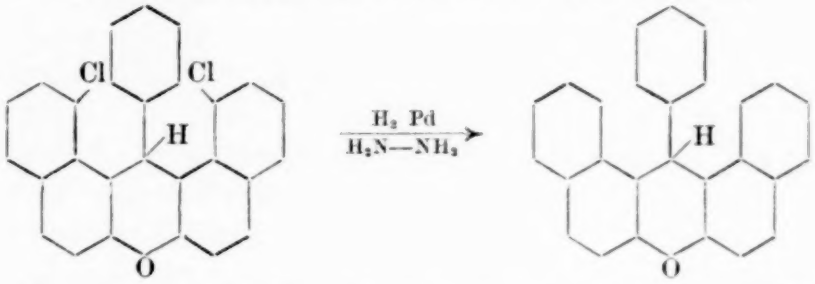
[1]) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 6. A. S. 649.

[2]) Ad. Claus u. O. Volz, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3154 (1885).

0,0911 g Subst.: 0,2540 g CO_2, 0,0314 g H_2O. — 0,1416 g Subst.: 0,0966 g AgCl.

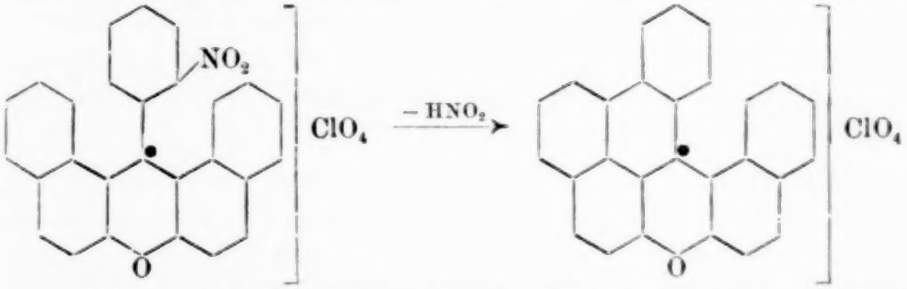
$C_{27}H_{16}OCl_2$	Ber. C 75,87	H 3,78	Cl 16,6
	Gef. „ 76,0	„ 3,86	„ 16,8

Dechlorierung des ms-Phenyl-dichlor-dibenzo-xanthans nach der Methode von Busch[1])



Zu einer siedenden Lösung von 0,3 g obigen Dichlormethans in 100 ccm Alkohol fügt man 3 g 1%-igen Paladium-Bariumsulfatkatalysator, 3 ccm Hydrazinhydrat (Handelsprodukt) und 10 ccm 10%-ige Kalilauge. Nachdem man etwa 15 Minuten lang gekocht hat, filtriert man vom Katalysator ab, und bringt das noch heiße Filtrat durch Anspritzen mit Wasser zur Krystallisation. Es fallen farblose, glänzende Nädelchen vom Schmp. 189—190°, die einem ms-Phenyl-dibenzo-xanthan, welches nach der üblichen Methode synthetisiert wurde, keine Depression gaben. Ausbeute 0,2 g.

Dehydrierung des ms-o-Nitro-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorats



Die in üblicher Weise durchgeführte Sonnenbestrahlung des oben angeführten Salzes[2]) ergab violette verfilzte Nädelchen

[1]) M. Busch, Chemiker-Ztg. **44**, 751 (1920).

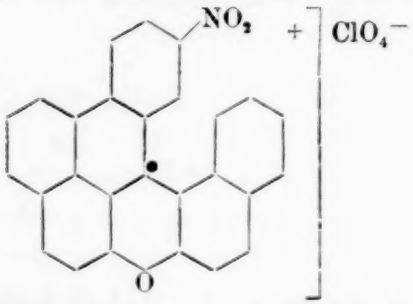
[2]) O. Dischendorfer, Mh. Chem. **48**, 550 (1927). Die Lichtempfindlichkeit des Methans wurde schon von O. Dischendorfer beobachtet.

mit bronzenem Oberflächenglanz, die in allem mit den aus Ms-phenyl-dibenzo-xanthenium-perchlorat gewonnenen übereinstimmen. Wie die Analyse zeigt, ist entgegen aller Erwartung die Nitrogruppe abgespalten worden. Aus 0,5 g wurden 0,35 g Dehydrokörper erhalten.

0,05702 g Subst.: 0,1487 g CO_2, 0,01538 g H_2O. — 0,07045 g Subst.: 0,02098 g AgCl.

$C_{27}H_{15}O_5Cl$	Ber. C 71,2	H 3,3	Cl 7,80
	Gef. „ 71,1	„ 3,0	„ 7,4

Dehydro-9-(3-nitrophenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat



0,5 g des nach O. Dischendorfer[1]) dargestellten 9(3-Nitrophenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorats werden in 100 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und mit einer 700-Watt-Nitraphotlampe aus einer Entfernung von 20 cm ohne Reflektor bestrahlt. Nach etwa 2 Stunden wird der gebildete mikrokrystalline Niederschlag abgesaugt, mit heißem Eisessig und mit Äther gewaschen. Die Mutterlauge wird nach jedesmaligem Entfernen des Niederschlags weiteren Bestrahlungen unterworfen, bis sich kein Reaktionsprodukt mehr ausscheidet. Bei intensiver Bestrahlung mit Sonnenlicht verläuft die Dehydrierung wesentlich rascher.

Man erhält 0,25—0,3 g eines blauschwarzen Pulvers, das in heißem Eisessig nur sehr schwer löslich ist, während es in heißes Essigsäure-anhydrid mit violettroter Farbe und roter Fluorescenz in Lösung geht. Die Substanz ist nicht krystallin und besitzt keinen Schmelzpunkt.

86,2 mg Subst. verbrauchten 1,70 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{27}H_{14}O_7NCl$	Ber. Cl 7,10	Gef. Cl 6,99

[1]) O. Dischendorfer, Mh. Chem. **49**, 133 (1928).

Das belichtete Produkt unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich vom nichtdehydrierten Salz, das aus Eisessig in gelbroten, nadelförmigen Krystallen herauskommt, die bei 307° schmelzen.[1])

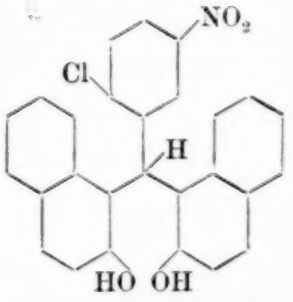
Aluminiumchloridschmelze des m-(3-nitrophenyl)-dinaphtho-pyrans (vgl. Formeln VI und VII)

Entsprechend der Patentvorschrift[2]) wurde das m-Nitropyran (Formel VI) in einem Aluminiumchlorid–Kochsalz-Gemisch geschmolzen, die schwarzgrüne Schmelze in viel Wasser eingetragen. Das grüne Filtrat wurde heiß mit wenig Salzsäure versetzt, worauf der grüne Farbstoff ausfällt. Zur Reinigung wurde mehrfach in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das amorphe grüne Pulver ist ein einsäuriges Chlorid.

$C_{27}H_{16}ONCl$ Ber. Cl 8,7 Gef. Cl 9,0

Die Ausbeute an Farbstoff betrug bei vielen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen nie wesentlich mehr als die Hälfte des angewandten Pyrans. Die andere Hälfte bestand hauptsächlich aus einem in Wasser und auch sonst unlöslichen, schwarzen Produkt, welches sich nur in konz. Schwefel- und Salpetersäure mit violetter Farbe auflösen ließ. Es stellt ein Oxydationsprodukt des grünen Farbstoffs dar, denn es kann aus diesem, in Wasser gelöst, durch Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. Wasserstoffperoxyd erhalten werden.

2-Chlor-5-nitro-benzal-di-β-naphthol



In eine Lösung von 4 g 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd und 6,5 g β-Naphthol in 100 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur einige Minuten lang ein mäßig starker Strom von HCl-Gas eingeleitet. Im Verlauf einiger Stunden scheidet sich das

[1]) Die Reduktion des Nitrofarbstoffs mit Zink und Salzsäure führte zum grünen Aminofarbstoff.

[2]) Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1575 (1936) u. a.

Kondensationsprodukt als farbloser krystalliner Niederschlag aus. Ausbeute 7,5 g = 80% d. Th. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 240°. Mit konz. Schwefelsäure wird sie rot; beim Verdünnen mit Eisessig tritt grüne Fluorescenz auf.

Da die Eigenschaften und selbst die Analysendaten dieses Körpers denen des Kondensationsproduktes von 2,6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd und β-Naphthol sehr ähnlich sind, wurde ein Mischschmelzpunkt genommen. Das Gemisch schmilzt 20° niedriger als die reinen Stoffe.

32,97 mg Subst.: 86,14 mg CO_2, 11,91 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}O_4NCl$ Ber. C 71,15 H 3,98 Gef. C 71,25 H 4,04

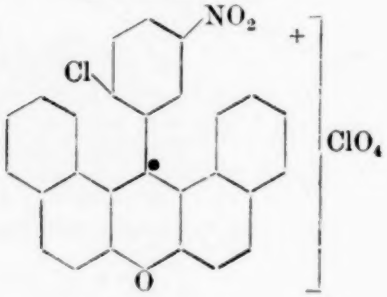
9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan (Formel VIII),

Die Schließung des Pyranrings gelingt auf folgendem Wege. 2 g des 2-Chlor-5-nitro-benzal-di-β-naphthols werden in 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm einer Mischung von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Acet-anhydrid versetzt. Die Lösung färbt sich graugrün und es tritt eine schwach grüne Fluorescenz auf. Nach 10 Minuten läßt man erkalten, wobei das Xanthanderivat auskrystallisiert. Es schmilzt bei 248° ohne Zersetzung, ist gegen kalte konz. Schwefelsäure beständig und läßt sich aus Benzol, Toluol oder Eisessig, aus denen es in farblosen Krystallen herauskommt, umkrystallisieren.

55,85 mg Subst.: 151,31 mg CO_2, 18,20 mg H_2O. — 9,931 mg Subst.: 0,292 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{27}H_{16}O_3NCl$	Ber.	C 74,0	H 3,6	N 3,2
	Gef.	„ 73,9	„ 3,6	„ 3,45

9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat



2 g Xanthankörper werden in der mehrfach beschriebenen Weise mit Mangandioxyd und Salzsäure–Gas in Eisessig oxydiert. Aus der Lösung fallen blaurote, messingglänzende Nadeln des Chlorids aus, die an der Luft rasch verwittern und in Wasser, in dem sie sich beim Erhitzen entfärben, schwer löslich sind. Aus dem Chlorid läßt sich durch Lösen in Eisessig und Zusetzen von Perchlorsäure unschwer das Perchlorat darstellen. Aus Essigsäure umkrystallisiert bildet es rote grünschillernde Blättchen, die bei 298° schmelzen und in Eisessig mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz in Lösung gehen. In Alkohol tritt beim Erhitzen Entfärbung ein.

84,1 mg Subst.: 44,6 mg AgCl.
$C_{27}H_{15}O_7NCl_2$ Ber. Cl 13,2 Gef. Cl 13,1

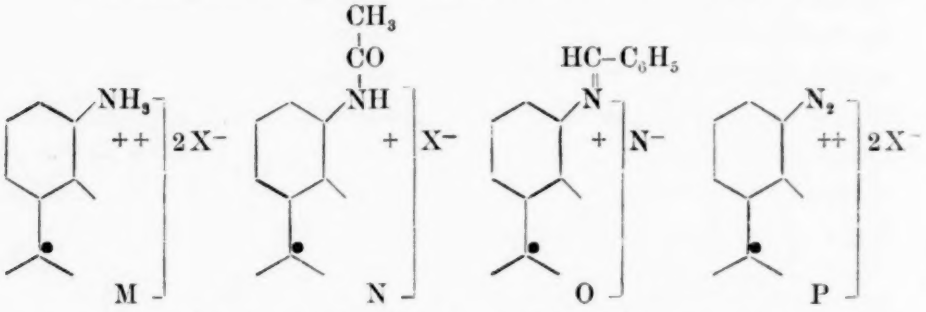
Aluminiumchloridschmelze des 9-(2-Chlor-5-nitro-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthans (Formeln VII und VIII)

2 g des Methankörpers werden portionsweise in eine im Ölbad auf 135° erhitzte Schmelze von 8 g Aluminiumchlorid und 2 g Natriumchlorid innerhalb von 5 Minuten unter häufigem Umrühren eingetragen. Die intensiv violett gefärbte Schmelze wird 6 Stunden lang auf der obigen Temperatur gehalten und dann in 500 ccm Wasser eingegossen. Das Reaktionsprodukt wird nun 3-mal mit 500 ccm Wasser 10 Minuten lang ausgekocht. Als Rückstand bleibt 1 g eines grünschwarzen Pulvers, das nur sehr wenig Asche enthält, von dessen weiterer Untersuchung aber Abstand genommen wurde. Aus dem blaugrünen wäßrigen Auszug fällt auf Zusatz wäßriger Pikrinsäurelösung das Pikrat des Farbstoffs als voluminöse blauschwarze Masse aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es mikroskopische, blauschwarze, zur Verfilzung neigende Nädelchen, die bei 270° unter Aufschäumen schmelzen. Das Maximum der Absorption liegt bei der Wellenlänge 580 mμ. Jedoch ist auch an den Enden des sichtbaren Spektrums, wenn auch nur schwach, eine Absorption bemerkbar.

Aus den im folgenden Abschnitt näher beschriebenen Farbreaktionen läßt sich der Schluß ziehen, daß durch den Schmelzprozeß die Nitrogruppe zu einer Aminogruppe reduziert worden ist.

Analyse des Pikrats:
7,985 mg Subst.: 0,650 ccm N (18°, 768 mm).
$C_{33}H_{18}O_8N_4$ Ber. N 9,36 Gef. N 9,65

Reaktionen zum Nachweis der Aminogruppe



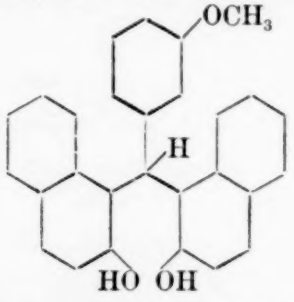
1. Die Substanz gibt mit konz. Schwefelsäure eine weinrote Halochromie. Durch Bildung eines Ammoniumsalzes wird die auxochrome Wirkung der Aminogruppe aufgehoben (Formel M).

2. In heißem Essigsäureanhydrid geht die Substanz mit blauer Farbe in Lösung. Auf Zusatz eines Tropfens einer starken Säure tritt infolge Acetylierung der Aminogruppe Umschlag der Farbe von Blau nach Rot ein (Formel N).

3. Behandelt man die Substanz einige Minuten mit siedendem Benzaldehyd oder Anisaldehyd, so schlägt ebenfalls die Farbe von Blau nach Rot um. Durch Bildung eines Azomethins haben wir hier die Farbe des auxochromfreien Grundsystems erhalten (Formel O).

4. Läßt man die Lösung des Chlorids in Wasser mit einigen Tropfen konz. Salzsäure an und gibt dann Natriumnitritlösung zu, so schlägt die Farbe nach Rot um (Formel P).

3-Methoxy-benzal-di-β-naphthol



4 g m-Methoxy-benzaldehyd und 8,5 g β-Naphthol werden in 75 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur

mit 10 ccm einer 20%-igen HBr-Eisessiglösung versetzt. Nach etwa 2 Stunden beginnt die Abscheidung von farblosen Krystallen, die nach 12 Stunden beendet ist. Ausbeute: 10,2 g = 90% d. Th. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 157–159°. Analyse: Substanz bei 60° getrocknet; krystallisiert mit 1 Mol Essigsäure.

46,06 mg Subst.: 129,98 mg CO_2, 23,15 mg H_2O.

$C_{30}H_{26}O_5$ Ber. C 77,2 H 5,6 Gef. C 76,9 H 5,6

Wird die Substanz bei 130° 2 Stunden i. V. getrocknet, so zerfallen die Krystalle, und der Schmelzpunkt steigt auf 203°. Die Gewichtsabnahme betrug 13,5%, berechnet für 1 Mol CH_3COOH = 12,8%.

Die Substanz ist in Alkohol, in Benzol und in verd. siedender NaOH löslich; unlöslich in Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure wird sie rotviolett.

34,93 mg Subst.: 106,33 mg CO_2, 17,53 mg H_2O.

$C_{26}H_{22}O_3$ Ber. C 82,7 H 5,4 Gef. 83,0 H 5,6

9-(3-Methoxy-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan (Formel IX)

Eine Lösung von 4 g 3-Methoxy-benzaldehyd und 8 g β-Naphthol in 100 ccm Eisessig wird auf dem Wasserbad unter Einleiten von Salzsäure–Gas erhitzt. Nach etwa 30 Minuten, wenn das Kondensationsprodukt sich abzuscheiden beginnt, wird das Einleiten unterbrochen, aber noch weitere 3 Stunden erhitzt.

Ausbeute: 10 g = 90% d. Th. eines Körpers, der aus Ligroin in farblosen Drusen herauskommt. Schmp. 176–177°.

Der Stoff löst sich leicht in Benzol, schwer in Eisessig und in Ligroin; in Äther und in Alkohol ist er fast unlöslich. Gegen konz. Schwefelsäure ist er mehrere Stunden beständig, wird aber schließlich schwach rot.

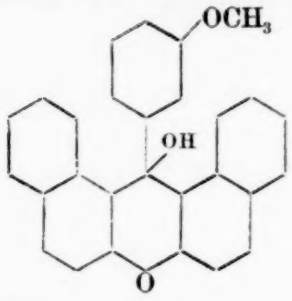
42,00 mg Subst.: 132,97 mg CO_2, 20,07 mg H_2O.

$C_{28}H_{20}O_2$ Ber. C 86,6 H 5,19 Gef. C 86,36 H 5,36

9-(3-Methoxy-phenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthanol
(vgl. nächste Formel)

3 g Methankörper werden fein gepulvert, mit 1,5 g Mangandioxyd vermischt und in 75 ccm Eisessig aufgeschlämmt. In

diese Mischung leitet man bis zur Sättigung Salzsäure–Gas ein, wobei der Methankörper unter Aufoxydierung zum Carbinol



in Lösung geht. Nachdem man von Resten nichtzersetzten Braunsteins abfiltriert hat, gießt man in Wasser.

Das so erhaltene rötliche Carbinol widersetzte sich allen Versuchen, es umzukrystallisieren. Es wurde deshalb in folgender Weise über sein Chlorid gereinigt. Man kocht es mit 25%-iger wäßriger Salzsäure auf und filtriert heiß vom ungelöst gebliebenen ab. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorid in haarfeinen, roten Nadeln ab, die sich beim Trocknen jedoch unter Abgabe von Salzsäure entfärben. Man löst sie in Aceton und versetzt die Lösung tropfenweise mit Wasser, wobei das Carbinol in farblosen Krystallen ausfällt. Aus Benzol–Ligroin-Gemisch, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 230—231°.

Die Substanz wird mit konz. Schwefelsäure rot. In heißem Eisessig löst sie sich mit roter Farbe.

40,87 mg Subst.: 124,51 mg CO_2, 18,46 mg H_2O.

$C_{28}H_{20}O_3$ Ber. C 83,2 H 5,0 Gef. C 83,1 H 5,05

Salze des 9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthanols (Formel IXa)

Perchlorat. Aus der heißen Lösung des rohen Carbinols in 25%-iger wäßriger Salzsäure fällt auf tropfenweisen Zusatz von 70%-iger Perchlorsäure das Perchlorat in Form roter, grünschillernder Blättchen aus. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig, Schmp. 289° u. Zers. (sintert ab 282°). Das Salz ist leicht hydrolysierbar.

120,2 mg Subst.: 2,56 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{28}H_{19}O_6Cl$ Ber. Cl 7,29 Gef. Cl 7,55

Ferrichlorid-Doppelsalz. Aus der Lösung des Carbinols in Eisessig fällt auf Zusatz von Ferrichlorid das Doppelsalz in Form braunroter Krystalle aus, die bei 222—224° schmelzen.

201,5 mg Subst.: 26,2 mg Fe_2O_3.

$C_{28}H_{19}O_2Cl_4Fe$ Ber. Fe 9,55 Gef. Fe 9,09

Dehydro-9-(3-methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat (Formel X)

Eine Lösung von 1 g 9-(3-Methoxy-phenyl)-dibenzoxanthenium-perchlorat, 300 ccm Eisessig, wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und mit einer 700-Watt-Nitraphotlampe, die sich ohne Reflektor in einer Entfernung von 20 cm befindet, bestrahlt. Nach mehreren Stunden hat sich das Dehydrierungsprodukt in Form feiner blauer Nadeln abgeschieden, die abfiltriert, mit heißem Eisessig und dann mit Äther gewaschen werden. Erhalten 0,5 g. Schwer löslich in heißem Eisessig, leichter in heißem Essigsäureanhydrid mit blauer Farbe und roter Fluorescenz.

165,6 mg Subst. verbrauchten 3,38 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{28}H_{17}O_6Cl$ Ber. Cl 7,3 Gef. Cl 7,2

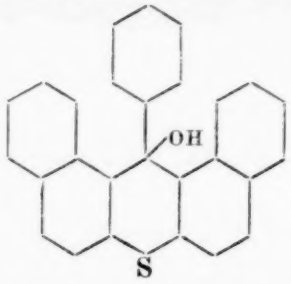
Versuch zur Dehydrierung von 9-(4-Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat

Das nach M. Gomberg und Li. H. Cone[1]) dargestellte 9-(4-Methoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan wurde in der mehrfach beschriebenen Weise in Eisessig mit MnO_2 und Salzsäure-Gas oxydiert, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei das Carbinol entstand, das in das Perchlorat übergeführt wurde. W. Dilthey und F. Dahm[2]), die in Eisessig mit Bleidioxyd oxydierten, erhielten das gleiche Produkt. Das Salz bildet violettrote Nadeln vom Schmp. 275°.

Durch eine in den vorhergehenden Beispielen beschriebene Bestrahlung der Lösung des Salzes konnte die Dehydrierung nicht erzielt werden. Auch beim Durchsaugen von Luft durch die Lösung während der Bestrahlung trat die Reaktion nicht ein.

[1]) Liebigs Ann. Chem. **370**, 172 (1909).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **141**, 63 (1934).

ms-Phenyl-dibenzo-thioxanthenol



Zu einer Aufschlämmung von 50 g β,β-Dinaphthylsulfid in 90 g Benzoylchlorid gibt man unter Turbinieren portionsweise 35 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, so daß die Temperatur 60° nicht übersteigt. Unter lebhafter HCl-Entwicklung und gleichzeitiger Rotfärbung wird die Masse, die man noch 3 Stunden bei derselben Temperatur nachrührt, nach und nach dickbreiig. Nach Stehen über Nacht trägt man in kochende, verdünnte Salzsäure ein und kocht zur Entfernung von gleichzeitig entstandenem blauem Dehydreniumfarbstoff noch 2-mal mit viel Wasser aus. Das so erhaltene bräunlich-gelbe Pulver besteht aus fast reinem Carbinol, das nach Umkrystallisieren aus Aceton oder Chlorbenzol (Tierkohle) in Form farbloser, perlmuttglänzender Blättchen oder derber Würfel anfällt, die bei 240—241° unter Bräunung schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst sie orange mit blaß rosafarbenem Ablauf. Ausbeute 50 g.

$C_{27}H_{18}OS$	Ber. C 83,03	H 4,65	S 8,22
	Gef. „ 82,93	„ 4,69	„ 8,46

Chlorid und Ferrichlorid–Doppelsalz des 9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxantheniums (Formel XII)

In eine Lösung von 1,5 g rohem Carbinol in Benzol wird Salzäure eingeleitet. Das rote, krystalline Chlorid fällt augenblicklich aus. Ausbeute 1 g. Schmp. 180°.

Das Salz löst sich in Eisessig rot mit blaurotem Ablauf; in Wasser rot, wird aber beim Erwärmen hydrolysiert.

Das Ferrichlorid–Doppelsalz, das sich beim Versetzen der Eisessiglösung des Chlorids mit Ferrichlorid leicht bildet, wurde analysiert. Rote Stäbchen aus Eisessig, Schmelzpunkt 255°.

131,5 mg Subst.: 17,9 mg Fe_2O_3.

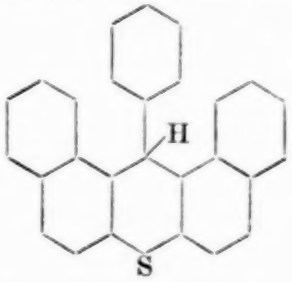
$C_{27}H_{18}Cl_4FeS$	Ber. Fe 9,77	Cl 24,85	Gef. Fe 9,52	Cl 25,11

9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthenium-perchlorat (Formel XII)

Das rohe Carbinol (2 g) wird in Benzol gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Perchlorsäure (wasserfrei, in Eisessig gelöst) versetzt und heftig geschüttelt. Das Perchlorat fällt in Form roter Stäbchen aus. Ausbeute 1,6 g Perchlorat. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 295 bis 296° unter Aufschäumen; 10° niedriger beginnt es zu sintern.

110,0 mg Subst. verbrauchten 2,33 ccm 0,1 n-$AgNO_3$.
$C_{27}H_{17}O_4ClS$ Ber. Cl 7,5 Gef. Cl 7,5

9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzothioxanthan



2 g 9-Phenyl-dibenzothioxanthenium-chlorid werden in 10 ccm Eisessig gelöst, ein großer Überschuß an Zinkstaub zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten hat sich die Lösung entfärbt. Es wird nun vom überschüssigen Zinkstaub in Wasser gegossen. Man erhält durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter jedesmaligem Zusatz von etwas Zn-Staub 1 g nicht ganz farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 230—231°.

Gegen konz. Schwefelsäure sind sie in der Kälte beständig; bei vorsichtigem Erwärmen gehen sie mit roter Farbe in Lösung. Die Substanz hielt die letzten Reste von Lösungsmittel sehr fest, so daß 8 Stunden im Vakuum bei 130° getrocknet werden mnßte.

40,93 mg Subst.: 129,61 mg CO_2, 18,02 mg H_2O.
$C_{27}H_{18}S$ Ber. C 86,6 H 4,85 Gef. C 86,4 H 4,9

Dehydro-ms-phenyl-dibenzo-thioxanthenium-chlorid (XIII)

Man trägt innerhalb 20—30 Minuten 38 g ms-Phenyl-dibenzo-thioxanthanol in 200 g Natrium–Aluminiumchlorid-

schmelze 1:4 bei 130° ein und rührt noch 3 Stunden bei 140° bis 150° nach. Die blauschwarze Schmelze wird mit 5—6 Liter Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate bei 50—60° allmählich mit 200 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei der Farbstoff in Nädelchen ausfällt. Aus Alkohol erhält man verfilzte, dunkelviolette Nädelchen mit bronzenem Oberflächenglanz, die der Analyse nach 4 Mol Wasser enthalten. Ausbeute 16—20 g. Während sie sich in Wasser spielend mit kobaltblauer Farbe ohne Fluorescenz lösen, zeigen Alkohol- und Eisessiglösungen grünblaue Farbe mit leuchtend roter Fluorescenz. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: grünblau mit schwachroter Fluorescenz. Sie besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzen sich oberhalb 300°.

$C_{27}H_{15}SCl, 4H_2O$	Ber.	C 67,68	H 4,8	Cl 7,4
	Gef.	„ 67,99	„ 4,9	„ 7,25

Perchlorat. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von 70%iger Perchlorsäure das belichtete Perchlorat als voluminöser, amorpher Niederschlag aus, während die überstehende Lösung farblos wird. Das Salz kann aber durch Belichtung des Phenyl-dibenzoxanthenium-perchlorats in krystalliner Form erhalten werden. Durchgeführt wird die Dehydrierung in derselben Weise wie beim Chlorid. Aus 2 g Perchlorat (unbel.) konnten auch durch Verlängerung der Reaktionsdauer nicht mehr als 1 g Dehydroperchlorat erhalten werden. Da sich die Ausbeute also nicht über 50% steigern ließ, lag der Verdacht nahe, daß hier die restlichen 50% als Wasserstoffempfänger dienen und zum Methan reduziert werden. Tatsächlich konnten aus der Mutterlauge 0,75 g als Methankörper isoliert werden.

Das Perchlorat bildet tiefblaue Nädelchen, die keinen Schmelzpunkt besitzen. Es ist spurenweise löslich in Wasser und in Eisessig und nur sehr schwer in siedendem Acetanhydrid, gut jedoch in Aceton. In organischen Lösungsmitteln tritt rote Fluorescenz auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau mit roter Fluorescenz.

110,0 mg Subst. verbrauchten 2,40 ccm 0,1 n-$AgNO_3$.

$C_{27}H_{15}O_4ClS$	Ber.	Cl 7,5	Gef.	Cl 7,7

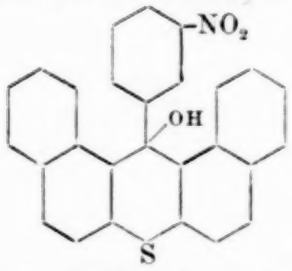
Das Pikrat kann sowohl aus dem zuvor isolierten Carbinol als auch aus der Aluminiumchloridschmelze des

β,β-Dinaphthylsulfids und Benzoylchlorids direkt gewonnen werden. In letzterem Falle verfährt man wie folgt: 1 g Dinaphthylsulfid und 2 g Benzoylchlorid werden innerhalb 5 Minuten mit 3 g Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch noch $1^1/_2$ Stunde im Ölbad auf 200° erhitzt. Die blauschwarze Schmelze wird mit 150 ccm Wasser ausgekocht und der tintenblaue Auszug nach Zugabe der gleichen Menge Eisessig in der Hitze mit einer Eisessiglösung von Pikrinsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in haarfeinen blauschwarzen Nädelchen ab. Zur Entfernung überschüssiger Pikrinsäure werden sie mit viel Äther ausgewaschen. Ausbeute 0,5 g. In wäßrigem Aceton, Eisessig, Alkohol und konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe und roter Fluorescenz.

0,02749 g Subst.: 1,71 ccm N (20°, 766).

$C_{38}H_{17}O_7N_3S$ Ber. N 7,01 Gef. N 7,31

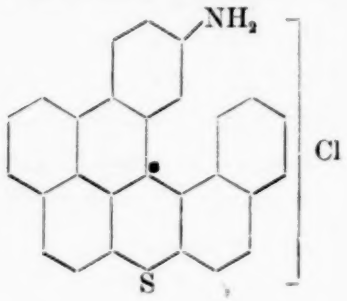
ms-m-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthenol



In eine Lösung von 20 g β,β-Dinaphthylsulfid in 40 g m-Nitrobenzoylchlorid (an Stelle des Überschusses von Nitrobenzoylchlorid, können die gebräuchlichen Lösungsmittel verwandt werden), trägt man innerhalb 2 Stunden bei 70° 15 g Aluminiumchlorid ein und rührt noch 2 Stunden bei derselben Temperatur nach, bis die Masse zähflüssig geworden ist. Nach dem Zersetzen kocht man 2-mal mit verd. Salzsäure aus und krystallisiert den grauen, bröckligen Rückstand aus Aceton (Tierkohle!) um. Das Carbinol krystallisiert in farblosen, glänzenden Prismen, die sich unter vorangehender Schwärzung bei 305—306° zersetzen. Konz. Schwefelsäure löst sie orange mit rosa Ablauf. Ausbeute 17 g.

$C_{27}H_{17}O_3NS$	Ber.	C 74,4	H 3,9	N 3,2	S 7,4
	Gef.	„ 74,2	„ 4,1	„ 3,4	„ 7,6

Dehydro-ms-m-aminophenyl-dibenzo-thioxanthenium-chlorid



Man trägt 10 g ms-m-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthenol bei 120—130° in 50 g Natrium–Aluminiumchloridschmelze ein und rührt unter allmählicher Temperatursteigerung auf 150° noch 2 Stunden nach. Hierauf zieht man den Farbstoff mit heißem Wasser aus und fällt ihn mit konz. Salzsäure. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 800 ccm konz. Salzsäure heiß gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und in der Siedehitze mit 200 ccm heißem Wasser versetzt. Der Farbstoff fällt als mikrokrystallines, grünlich-schwarzes Pulver, das sich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit smaragdgrüner Farbe löst. Konz. Salzsäure löst ihn rotstichig violett, konz. Schwefelsäure violettstichig rot. Ausbeute 7,2 g.

$C_{27}H_{16}SNCl$ Ber. Cl 8,41 Gef. Cl 8,58

Pikrat. 1 g des voranstehenden Chlorids wird in 250 ccm 66 %iger Essigsäure und 10 ccm konz. Salzsäure siedend gelöst und nach Zugabe einer heißen Lösung von 0,6 g Pikrinsäure in 20 ccm Wasser kurze Zeit gekocht. Das Pikrat fällt schon in der Hitze in verfilzten, olivgrünen Nädelchen aus, die heiß abgesaugt und nacheinander mit heißem Wasser, Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen werden. Zur Analyse wurden sie aus der 12fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert. Stahlblaue Nädelchen, unlöslich in Wasser, schwer in Eisessig, etwas leichter in verd. Essigsäure. Die Lösungsfarbe ist smaragdgrün. Halochromie mit konz. Schwefelsäure violett mit geringer, roter Fluorescenz.

22,06 mg Subst.: 1,74 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{33}H_{18}O_7N_4S$ Ber. N 9,1 S 5,2 Gef. N 9,1 S 5,4

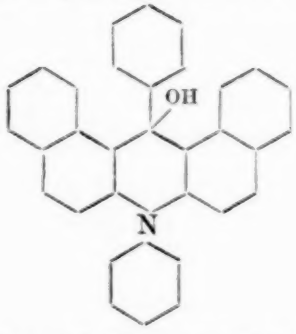
9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-dihydroacridin[1]) (Formel XIV)

14 g β-Phenylnaphthalin, 9,4 g β-Naphthol und 6,8 g Benzaldehyd werden in 130 ccm Eisessig gelöst und 12 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach je 4 Stunden wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, um ein allzu starkes Stoßen zu vermeiden. Man erhält bis zu 10,5 g eines krystallinen, farblosen Körpers, der, 2-mal aus Toluol umkrystallisiert, bei 303—304° schmilzt. Er ist schwer löslich in Eisessig und in Benzol, leichter in Acetanhydrid. Konz. Schwefelsäure färbt er nach einiger Zeit rot.

28,49, 40,30 mg Subst.: 95,32, 134,68 mg CO_2, 14,12, 19,54 mg H_2O. — 86,93 mg Subst.: 2,42 ccm N_2 (21°, 751 mm).

$C_{33}H_{23}N$	Ber.	C 91,4	H 5,35	N 3,2
	Gef.	„ 91,24, 91,15	„ 5,5, 5,4	„ 3,2

N-Phenyl-ms-phenyl-dibenzo-acridanol



5 g Phenyl-ms-phenyl-dibenzo-dihydroacridin werden in 250 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 g Braunstein unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff etwa 1 Stunde rückfließend gekocht. Während der Operation ist für Ausschluß des Lichtes zu sorgen, da das Acridin sowie das entstehende Salz äußerst lichtempfindlich sind. Es wird noch heiß von Spuren unverbrauchtem Mangandioxyd abfiltriert und das Salz mit Äther gefällt. Zur Reinigung wird es in heißem Wasser gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und mit Ammoniak die Base ausgefällt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Pyridin oder Aceton, in letzterem ist sie bedeutend schwerer löslich, bei

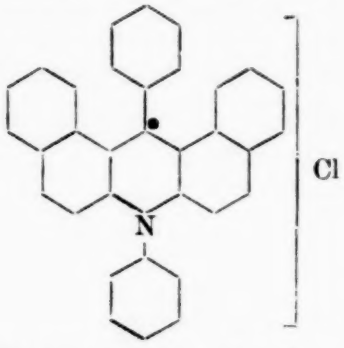
[1]) Die Darstellung erfolgte nach unveröffentlichten Angaben von Werner Schommer. Bonn 1932.

Gegenwart von etwas Ammoniak (Tierkohle) erhält man farblose Krystalle, die sich unter vorangehender Schwärzung bei 278—279° zersetzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich ohne Fluorescenz mit blaß grünlich-gelber Farbe. Ausbeute 3,5—4 g.

37,13, 40,84 mg Subst.: 120,17, 131,50 mg CO_2, 16,30, 18,54 mg H_2O. — 0,1214 g Subst.: 3,53 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{33}H_{23}ON$	Ber.	C 88,16	H 5,16	N 3,1
	Gef.	„ 88,2, 87,8	„ 4,9, 5,1	„ 3,4

N-Phenyl-ms-phenyl-dibenzo-acridenium-chlorid



Aus Essigsäurelösung voranstehenden Carbinols läßt sich nach Zugabe weniger Tropfen konz. Salzsäure das Chlorid mit Äther in Form feiner gelber Nädelchen ausfällen. Sie lassen sich aus Wasser oder Eisessig umkrystallisieren, worin sie sich mit gelber Farbe ohne Fluorescenz lösen. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit grünlich-gelber Farbe ohne Fluorescenz auf. Selbst in fester Form ist das Salz sehr lichtempfindlich; beim Aufbewahren im braunen Exsiccator zeigte sich nach einigen Tagen deutlich rötlicher Anflug. Es schmilzt klebrig bei 199° bis 200°, ohne zusammenzufließen.

0,0321 g Subst.: 0,88 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{33}H_{22}NCl$ Ber. N 3,0 Gef. N 3,15

Perchlorat. Aus dem Acridanol oder auch direkt aus der Eisessiglösung des Rohchlorids gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 325° u. Zers. Löst sich in Eisessig und Wasser mit grünstichig gelber Farbe ohne Fluorescenz.

101,8 mg Subst.: 2,0 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{33}H_{22}O_4NCl$ Ber. Cl 6,7 Gef. Cl 6,9

Dehydrierung des N-phenyl-ms-phenyl-dibenzo-acrideniumchlorids (Formel XV)

Eine Eisessiglösung des Chlorids wird 8 Tage bei teilweise sonnigem Wetter im Freien aufbewahrt. Allmählich vertieft sich die Lösungsfarbe nach Braunrot, wobei die anfänglich grüne Fluorescenz fast ganz verschwindet. Man fällt mit Äther das nunmehr dehydrierte Salz als glänzende braune Blättchen aus. Sie müssen auf der Nutsche sofort mit Äther ausgewaschen werden, da sie leicht zerfließen. Aus Essigsäureanhydrid erhält man glänzende orangerote Blättchen, die sich im Trockenschrank bei 120° braun färben und bei 350° eingeführt, bei 377—378° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie lösen sich spielend orangefarben in Wasser (Ablauf rosa), worin sie auch die gleiche Fluorescenz zeigen, die in Eisessig oder Aceton leuchtend gelbgrün ist. Zugabe von Ammoniak zur wäßrigen Lösung bringt keine Änderung des Farbtons und der Fluorescenz hervor; erst nach längerem Stehen scheiden sich braune Flocken ab.

Dehydro-9-Phenyl-N-phenyl-1,2,7,8-dibenzo-acridenium-perchlorat (Formel XVI)

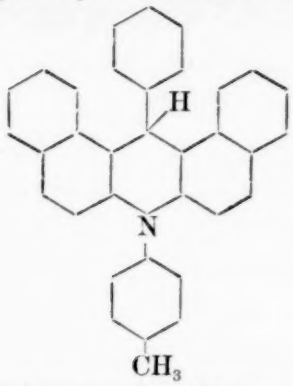
2 g 9-Phenyl-N-phenyl-dibenzo-acridenium-perchlorat werden in 150 ccm Eisessig gelöst, und unter Durchsaugen von Luft und Bestrahlen mit einer 700-Watt-Nitraphotlampe (ohne Reflektor in 20 cm Entfernung) wird die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden hat sich ein rotbrauner, krystalliner Niederschlag gebildet, der abgesaugt und mit heißem Eisessig gewaschen wird. Das Perchlorat des Dehydrokörpers stellt rotbraune Nädelchen dar, die sich aus Eisessig umkrystallisieren lassen und bei etwa 380° u. Zers. schmelzen. Ausbeute 0,8 g. Seine Lösung in Eisessig ist orange mit gelbgrüner Fluoreszenz. (Die Lösung des unbelichteten Produktes fluoresziert nicht.) In Wasser ist es unlöslich, während es sich in Methylalkohol mit gelber Farbe löst.

Sorgt man bei der Dehydrierung nicht für eine gute Durchlüftung der Lösung, so verläuft die Reaktion sehr viel langsamer, um bald ganz zum Stillstand zu kommen.

105,4 mg Subst. verbrauchten 2,02 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{33}H_{20}O_4NCl$ Ber. Cl 6,7 Gef. Cl 6,8

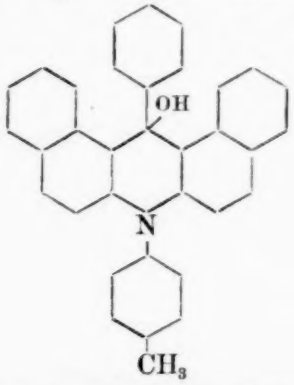
N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-dihydro-acridin



46,6 g p-Tolyl-naphthylamin, 28,8 g β-Naphthol und 25 g Benzaldehyd werden in 200 ccm Eisessig 7—8 Stunden unter Rühren gekocht. Schon nach kurzer Zeit beginnt das Kondensationsprodukt in derben Würfeln auszufallen. Sie werden heiß filtriert und mit Eisessig gewaschen. Ausbeute: 59 g. Sie lösen sich schwer in Eisessig und Alkohol, leicht mit violetter Fluorescenz in Dioxan. Sie schmelzen bei 279—280° und lösen sich orangefarben in konz. Schwefelsäure.

$C_{34}H_{25}N$	Ber.	C	91,23	H	5,64	N 3,13
	Gef.	„	90,97	„	5,8	„ 3,16

N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridanol



50 g Methan werden mit 50 g Bleidioxyd in Chlorbenzol fein verkugelt, die Paste auf insgesamt 250 ccm Chlorbenzol verdünnt und im Emaillekolben (Ausschluß von Licht!) unter Rühren und Rückfluß zum Sieden gebracht. Innerhalb 40 Min. läßt man 100 ccm Eisessig zutropfen und rührt noch 10 Min. nach. Nach Abblasen des Eisessigs und Chlorbenzols hinterbleibt das Carbinol als blaßgelbes Pulver, das aus Chlorbenzol

(Tierkohle) in blaßgelben Blättchen krystallisiert, die sich unter vorangehender Schwärzung bei 242—243° zersetzen und mit konz. Schwefelsäure eine grünlichgelbe Halochromie geben.

$C_{34}H_{25}ON$ Ber. C 88,1 H 5,4 Gef. C 87,8 H 5,8

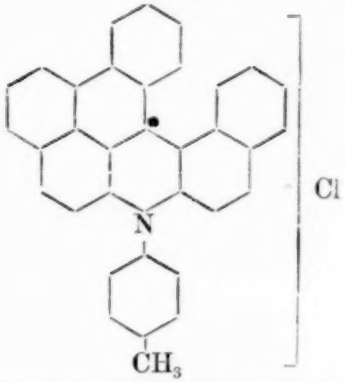
N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridenium-perchlorat

Das in üblicher Weise aus dem Carbinol bereitete Perchlorat bildete leuchtend grünlich-gelbe Nädelchen, die sich im Sonnenlicht orange färben und bei 295—296° unter vorangehender Sinterung und Bräunung schmelzen.

Der Analyse nach liegt ein saures Salz vor.

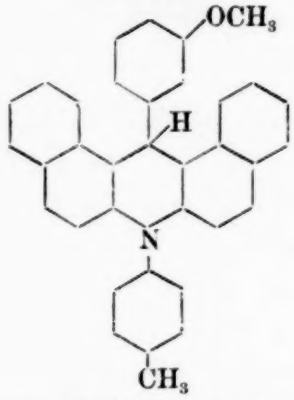
$C_{34}H_{24}O_4NCl.HClO_4$ Ber. Cl 10,97 Gef. Cl 11,11

Dehydro-N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridenium-chlorid



3 g N-p-Tolyl-ms-phenyl-dibenzo-acridanol werden in 200 ccm Eisessig gelöst und dann die heiße Lösung in offener Schale 2—3 Stunden intensivem Sonnenlicht ausgesetzt. Hierbei färbt sich die gelbe Lösung orangerot. Nachdem man den verdunsteten Eisessig ersetzt und erneut zum Sieden gebracht hat, gibt man 20 ccm heiße konz. Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in verfilzten, glänzenden, orangefarbenen Nädelchen ab. Zur Reinigung werden sie in Wasser mit Tierkohle ausgekocht und mit Kochsalz ausgesalzen. Orangegelbe, verfilzte Nädelchen, die sich spielend in Wasser lösen mit oranger Farbe, rosa Ablauf und oranger Fluorescenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb mit rosa Ablauf und grüner Fluorescenz. Sie zersetzen sich bei 385—386°, wenn man bei 350° einführt. Es handelt sich um ein saures Salz mit 11—12% Chlorgehalt.

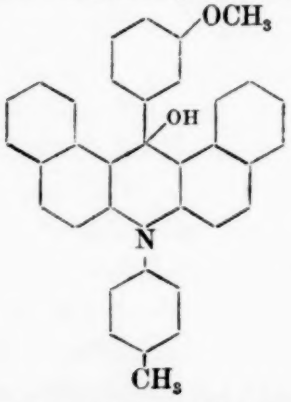
N-p-Tolyl-ms-3-methoxyphenyl-dibenzo-dihydro-acridin



46,6 g p-Tolyl-β-naphthylamin, 28,8 g β-Naphthol und 27 g m-Methoxybenzaldehyd werden in 200 ccm Eisessig 10 Stdn. lang unter kräftigem Durchrühren rückfließend gekocht. Das Kondensationsprodukt beginnt schon nach kurzer Zeit aus der siedenden Lösung auszukrystallisieren. Es wird heiß abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und stellt verwachsene, farblose Krystalle dar, die zur Analyse aus Dioxan-Alkohol umkrystallisiert werden. Sie schmelzen unter vorangehender Verfärbung und Sinterung bei 269—270° und lösen sich orangefarben in konz. Schwefelsäure.

$C_{35}H_{27}ON$	Ber. C 88,0	H 5,7	N 2,9
	Gef. „ 87,7	„ 6,0	„ 3,0

N-p-Tolyl-ms-3-methoxy-dibenzo-acridanol



50 g N-p-Tolyl-ms-3-methoxy-dibenzo-dehydro-acridin und 50 g Bleidioxyd werden in 250 ccm Chlorbenzol verkugelt und im Emaillekolben rückfließend unter Rühren zum Sieden er-

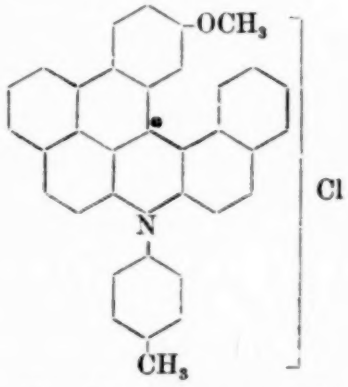
hitzt. Innerhalb 40 Minuten läßt man 100 ccm Eisessig zutropfen und krystallisiert den nach Abblasen des Chlorbenzols und Eisessigs hinterbleibenden Rückstand aus Chlorbenzol um. Farblose, glänzende Blättchen, die sich ab 260° verfärben, bei 285—286° unter Schwärzung zersetzen und mit konz. Schwefelsäure eine grüngelbe Halochromie geben. In Chlorbenzol lösen sie sich farblos mit schwach violetter Fluorescenz, in Eisessig gelb ohne Fluorescenz.

$C_{35}H_{27}O_2N$	Ber. C 85,1	H 5,5	N 2,8
	Gef. „ 84,5	„ 5,6	„ 3,0

Das Perchlorat bildet gelbe Nädelchen, die bei 297° bis 298° schmelzen.

0,105 g Subst.: 1,9 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{35}H_{26}O_5Cl$ Ber. Cl 6,15 Gef. Cl 6,4

Dehydro-N-p-tolyl-ms-3-methoxy-dibenzo-acridenium-chlorid



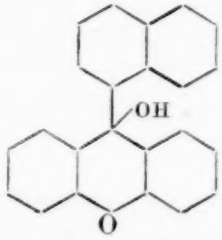
10 g N-p-Tolyl-ms-3-methoxy-phenyl-dibenzo-acridanol werden in 500 ccm Eisessig gelöst und in offener Schale mehrere Stunden intensivem Sonnenlicht ausgesetzt, bis die Lösung eine kirschrote Farbe mit roter Fluorescenz angenommen hat. Durch Einleiten von Salzsäure wird das Bestrahlungsprodukt in roten, verfilzten Nädelchen abgeschieden, die auf der Nutsche gesammelt und schnell mit Äther gewaschen und trocken gesaugt werden, da sie feucht leicht zerfließen. Zur Reinigung werden sie in wäßriger Lösung mit so viel Tierkohle ausgekocht, bis Probefärbungen auf erschwerter Seide gleichen Reinheitsgrad aufweisen. Hierauf wird die Tierkohle sorgfältig abfiltriert, das Filtrat bis auf etwa 40 ccm eingeengt und nach Zugabe von 300 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Entfernt man nun den Wasserüberschuß durch tropfenweise Zugabe von Acetylchlorid zur siedenden Farbstofflösung, so beginnt schon in der Hitze

der Farbstoff in feinen, roten Nädelchen auszukrystallisieren. Ausbeute: 4 g. Spielend löslich in Wasser mit bordeauxroter Farbe. Das isolierte feste Salz ist ein saures Chlorid von vielleicht folgender Formel:

$[C_{35}H_{26}ON^+]Cl, 3HCl, 3H_2O$ Ber. N 2,1 Cl 21,1
Gef. „ 2,4 „ 21,6

Saure Salze sind in diesen Reihen keine Seltenheit.

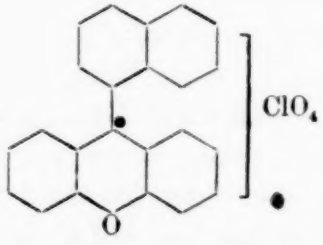
ms-α-Naphthyl-xanthanol[1])



Zu einer α-Naphthylmagnesiumbromidlösung aus 15 g α-Bromnaphthalin (1 1/2 Mol) und 1,8 Magnesium in 70 ccm Äther, läßt man eine warme Lösung von 10 g Xanthon in 250 ccm Benzol fließen und erwärmt 1/2 Stunde auf dem Wasserbad. Hierbei scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, den man, ohne von der Lösung zu trennen, mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Dann macht man alkalisch, kocht kurz auf und trennt die Äther–Benzolschicht ab. Aus dieser fällt man nach kurzem Erwärmen mit 50 ccm Anhydrid und 150 ccm Eisessig das Perchlorat. Dieses liefert bei der Hydrolyse in Aceton farblose glänzende Blättchen des Carbinols vom Schmelzpunkt 194—195° u. Zers. Ausbeute 13 g. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiver, roter Farbe.

48,69 mg Subst.: 151,7 mg CO_2, 21,46 mg H_2O.
$C_{23}H_{16}O_2$ Ber. C 85,15 H 4,97 Gef. C 84,97 H 4,93

Ms-naphthyl-xanthenium-perchlorat



Aus voranstehendem Carbinol in bekannter Weise als ockergelbe Blättchen erhalten, die unter vorangehender Sinterung

[1]) Vgl. Adolf Kovache, C. 1919, I, 1021.

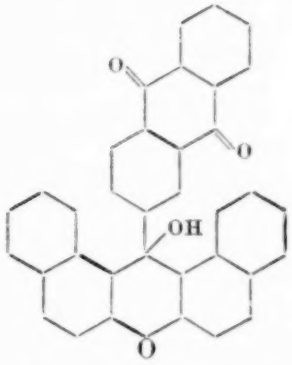
bei 274—275° schmelzen. Halochromie mit konz. Schwefelsäure rot.

56,8 mg Subst.: 140,3 mg CO_2, 19,6 mg H_2O.

$C_{23}H_{15}O_5Cl$ Ber. C 67,88 H 3,72 Gef. C 67,37 H 3,86

Versuche, obiges Perchlorat durch Bestrahlung zu dehydrieren, verliefen ergebnislos. Eine Eisessiglösung veränderte sich weder an der Sonne noch unter Quecksilberlampe. Mit Aluminiumchlorid ließ sich ein Dehydrierungsprodukt erhalten.

Kondensation von Anthrachinon-β-aldehyd mit β-Naphthol



Zu einer 60—70° warmen Eisessiglösung, die 5 g Anthrachinon-β-aldehyd und 6,1 g β-Naphthol enthält, gibt man die handwarme Mischung von 50 ccm Eisessig und 11 ccm konz. Schwefelsäure. Beim Erkalten wird das Kondensationsprodukt als bröcklige, orangegelbe Masse abgeschieden. Ausbeute 10,2 g. Aus Essigsäureanhyhrid erhält man blaßgelbe Nädelchen oder flache, etwas schwerer lösliche Rechtecke, die bei 273—274° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Benzol, Toluol und Nitrobenzol, schwer in Eisessig. Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

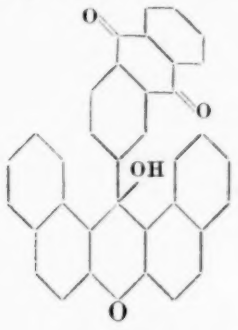
0,0933 g Subst.: 0,2952 g CO_2, 0,0398 mg H_2O.

$C_{35}H_{20}O_2$ Ber. C 86,0 H 4,1 Gef. C 86,3 H 4,7

Ms-β-anthrachinoyl-dibenzo-xanthenol (vgl. nächste Formel)

10 g β-Anthrachinoyl-dibenzo-xanthan werden in 300 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, und nach Zugabe von 10 g feinpulverisiertem Braunstein wird in die siedende Lösung 1 Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Nach 5—10 Minuten beginnen orangerote Nädelchen auszufallen, die man noch heiß auf einer

Glassinternutsche sammelt und mit Eisessig auswäscht. Zur Reinigung und Trennung von unverbrauchtem Mangandioxyd löst man in Aceton und hydrolysiert mit wenig Wasser filtriert,

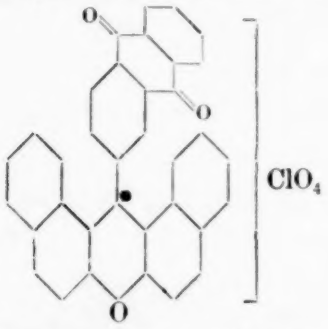


kocht mit Tierkohle aus und fällt in der Hitze das Carbinol mit Wasser aus. Da der Mangandioxydrückstand noch in Aceton schwer lösliches Carbinol enthält, wird er mit Toluol extrahiert, aus dem man das Carbinol mit Petroläther fällt. Gesamtmenge 4—5 g. Das Carbinol krystallisiert in Nädelchen oder Blättchen von hellgelber Farbe, die sich gut aus Nitrobenzol umlösen lassen. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 301—302°. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich orangerot mit violettem Ablauf.

0,1177 g Subst.: 0,0584 g CO_2, 0,0452 g H_2O.

$C_{35}H_{20}O_4$ Ber. C 83,3 H 3,9 Gef. C 83,0 H 4,2

Ms-β-anthrachinoyl-dibenzo-xanthenium-perchlorat



Orangerote mikrokrystalline Nädelchen, die sich schwer in Eisesig, leicht in Essigsäureanhydrid lösen. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 324—325°.

0,0924 g Subst.: 0,2421 g CO_2, 0,0297 g H_2O.

$C_{35}H_{19}O_7Cl$ Ber. C 71,60 H 3,26 Gef. C 71,46 H 3,60

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn und dem Alizarinlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst

Die Wirkung der Auxochrome in m- und p-Stellung bei Dehydreniumfarbstoffen

[Dehydrenium, III. Mitteilung[1])]

[**Pyreniumsalze, XXXIII** [1])]

Von **W. Dilthey, F. Quint** und **H. Stephan**[2])

(Eingegangen am 4. Februar 1939)

Im Verlauf der Untersuchung der von W. Dilthey und F. Quint[3]) entdeckten Dehydreniumfarbstoffe hatte sich gezeigt, daß durch Einführung einer Methoxygruppe in p-Stellung des ms-Phenylkerns (I, $-OCH_3$ statt $-OCO.R$) die Dehydrierung durch Licht verhindert wird[4]). Positivierende Auxochrome mit schwächerer Wirkung sind ohne Einfluß auf die Dehydrierungsreaktion: Dehydreniumsalze des Typs (II) mit CH_3 und Cl in p-Stellung des ms-Phenylkerns ließen sich ohne Schwierigkeiten herstellen.

Die Wirkung der Methoxygruppe auf die Dehydrierungsreaktion beruht offenbar darauf, daß durch Negativierung das H-Atom an $C^{1'}$ (I) so unbeweglich wird, daß es in einer Lichtreaktion nicht mehr abgespalten werden kann. Da die auf $C^{1'}$ positivierende und dadurch Ringschluß verhütende Wirkung des p-ständigen Hydroxyls durch Acylierung wesentlich geschwächt werden müßte, war zu erwarten, daß die acylierten Xantheniumsalze (I) leicht dehydrierbar sein würden. Diese

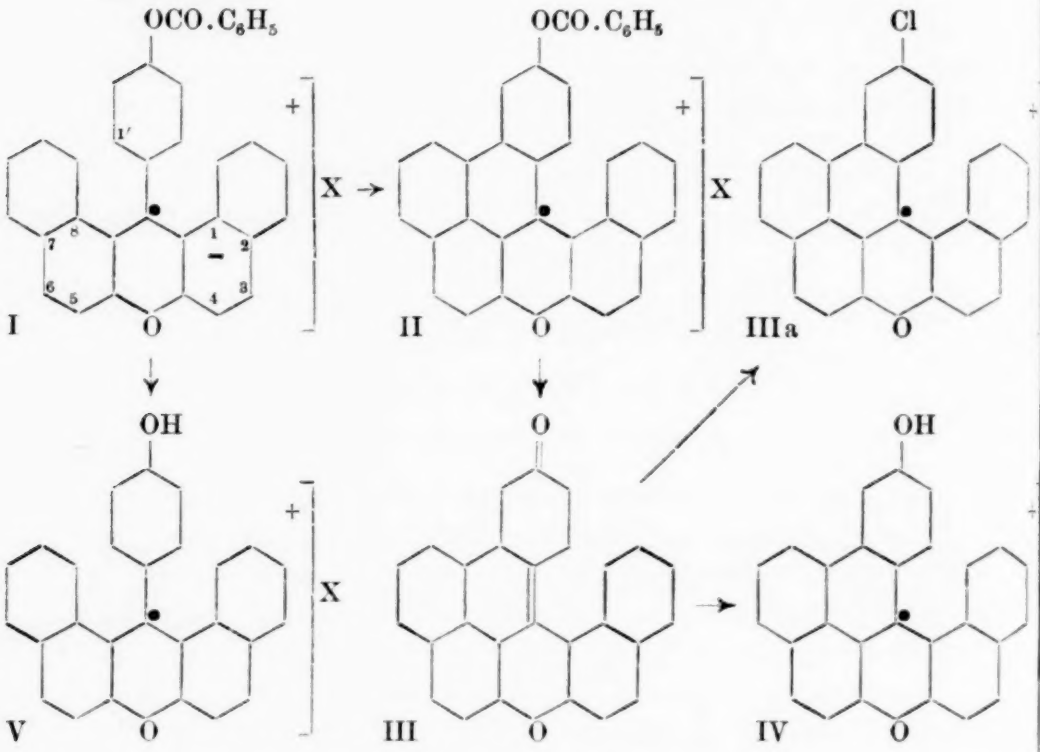
[1]) XXXII. Mitteilung: Dehydrenium, II in J. prakt. Chem. (2) **152**, 49 (1939).

[2]) D 5.

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1575 (1936).

[4]) W. Dilthey u. O. Dornheim, J. prakt. Chem. (2) **150**, 46 (1937); W. Dilthey, F. Quint u. J. Heinen, Dehydrenium, II, a. a. O.

Erwartung hat sich bestätigt: während der nicht acylierte Oxykörper (V) beim Belichten nicht verändert wird, sind die acetylierten oder benzoylierten Xantheniumsalze (I) leicht dehydrierbar.

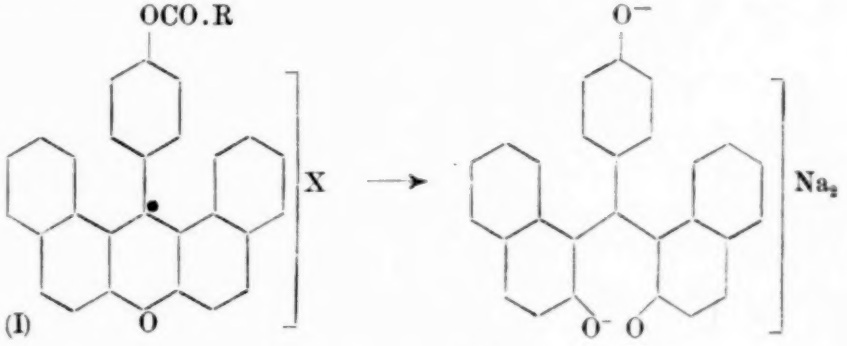


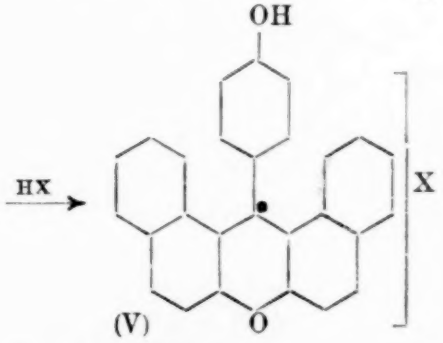
Durch Abspaltung des Acylrestes aus (II) konnte der in p-Stellung durch ein Hydroxyl substituierte Körper (IV) zugänglich gemacht werden. Die Einführung des Hydroxyls ist hier nun von einem stark hypsochromen Effekt begleitet. Die Lösung des Dehydreniumsalzes (IV) in Eisessig ist rot und fluoresciert orange, die des auxochromfreien Grundkörpers ist violett mit roter Fluorescenz. Nach Acylierung des Hydroxyls geht der hypsochrome Effekt etwas zurück: die Lösungsfarbe von (II) ist blaustichig-rot. Die hypsochrome Wirkung des acylierten Hydroxyls ist aber wesentlich stärker als die eines p-ständigen Cl-Atoms (Formel III a).

Bei der Abspaltung des Acylrestes aus dem Dehydreniumsalz (II), die durch ein Gemisch gleicher Teile 20%-iger Natronlauge und Alkohol vorgenommen wurde, entstand ein tiefvioletter Körper, dessen Eigenschaften und Analyse auf die

Formel des Violons (III)[1]) deuten. Die permanganatfarbene Lösung des Körpers in Alkohol wird durch Säurezusatz rot: die Säure wird unter Bildung des Salzes (IV) addiert.

Auch das nicht dehydrierte Xantheniumsalz (I) ist in einem Gemisch aus Natronlauge und Alkohol löslich. In dieser blauen Lösung kann ein analoges Violon wohl nicht angenommen werden. Während nämlich im Fall des dehydrierten Salzes (II) die Bildung des permanganatfarbenen Violons in Alkohol oder Pyridinlösung auch bei der Hydrolyse durch Ammoniak erfolgt, erhält man die blaue Lösung der nicht dehydrierten Xantheniumverbindung nur unter dem Einfluß von Ätznatron. Es ist anzunehmen, daß hier eine Ringaufspaltung am Hetero-Sauerstoffatom unter Aufnahme von NaOH eintritt, wodurch die Bedingungen für die Bildung eines farbigen Phenolats gegeben sind:



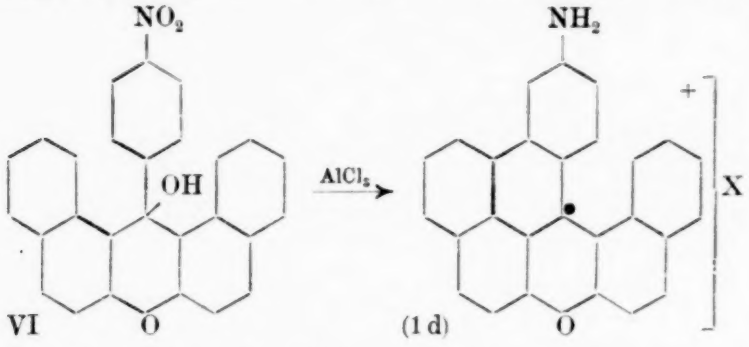


Beim Verdünnen der blauen Lösung mit Wasser wird ein farbloser Körper ausgeschieden, der wohl ein durch Hydrolyse des Phenolats und H_2O-Addition gebildetes Carbinol dar-

[1]) Violon ist als Sammelname für alle meist violetten Anhydrobasen gedacht, die aus p- oder o-Oxypyreniumsalzen jeder Art durch Wegnahme der Säure entstehen können.

stellt, leider aber auf keine Weise in krystalline Form zu bringen war. Mit Perchlorsäure bildet er das gut krystallisierende Perchlorat (V). — Ein analoger Fall der Ringaufspaltung ist beim Fluorescein bekannt. Seine blauviolette Lösung in konz. Natronlauge — in der also der Xanthanring aufgespalten ist — bildet beim Eingießen in Wasser nach wenigen Sekunden die grün fluorescierende Farbstofflösung zurück.

Während somit die Herstellung von p-Oxy-phenyldehydreniumsalzen auf dem beschriebenen, längeren Weg möglich war, gelang die Darstellung der p-Aminoverbindungen sehr viel weniger umständlich entsprechend dem in der m-Reihe angewandten Verfahren[1]) durch Aluminiumchloridschmelze des p-Nitrophenyldibenzoxanthanols, wobei der abgespaltene Wasser-



stoff die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe mit bewirkt.

Dasselbe Verfahren ließ sich auch in der Schwefelreihe anwenden, so daß auch hier Vertreter mit p-ständiger Aminogruppe vorliegen.

Es ist somit jetzt möglich, die Wirkung von Auxochromen in m- und p-Stellung in der Sauerstoff- und Schwefelreihe vergleichend zu betrachten.

Durch die Arbeiten der Herren Dr. Eckert und Dr. Hilpert im Laboratorium von Herrn Direktor Dr. G. Kränzlein, Höchst[2]) ist gezeigt worden, daß Einführung positivierender Auxochrome in m-Stellung des ms-Phenylkerns einen stark bathochromen Effekt zur Folge hat. Von den bisher zwei

[1]) Vgl. die XXXII. Mitteilung a. a. O.

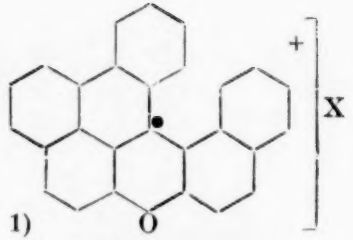
[2]) I. G. Farbenindustrie A.-G., C. **1936**, I, 648. Vgl. auch W. Dilthey, F. Quint u. J. Heinen, Dehydrenium, II, a. a. O.

bekannten in p-Stellung substituierten Vertretern des Typs (II) (CH_3 und Cl statt OCO.R) unterscheidet sich der p-Tolylkörper in Farbe und Fluorescenz von der nicht substituierten Verbindung kaum, während Einführung von Cl als p-Substituent von einem schwach hypsochromen Effekt begleitet ist. Erst bei ausgesprochen positivierend wirkenden Auxochromen tritt die hypsochrome Wirkung in der p-Stellung klar hervor.

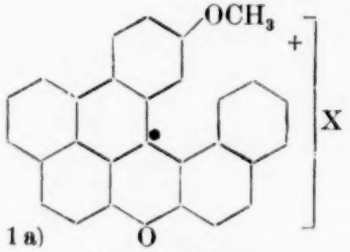
Die folgende Tabelle zeigt in der ersten Horizontalreihe zunächst die Wirkung des den heterocyclischen Ring schließenden Atoms. Man erkennt, daß Schwefel gegenüber Sauerstoff einen bathochromen, ArN< jedoch einen hypsochromen Effekt hervorbringt und stellt fest, daß diese Farbänderung bei den nicht dehydrierten Ausgangssalzen (Farbangaben in Klammern) gleichsinnig, wenn auch bei kürzeren Wellenlängen (der Ringschluß durch Dehydrierung wirkt stets kräftig bathochrom) verläuft (1–3).

In der zweiten Horizontalen sind Farbstoffe mit m-ständigem Auxochrom aufgeführt. Gleichgültig, ob es sich um OCH_3 oder NH_2 als Auxochrom handelt — in allen bis jetzt bekannten Fällen ist stets ein starker bathochromer Effekt des m-ständigem Auxochroms erkennbar. In der Xantheniumreihe sind beide Vertreter bekannt. Das Methoxyderivat (1a) ist gegenüber dem violetten Grundkörper (1) blau, das Aminoderivat (1b) sogar grün. In der Thioreihe geht der Farbsprung vom blauen Grundkörper (1) zum grünen m-Aminovertreter (2a), und in der Acrideniumreihe ändert sich der Farbton von Orange (3) nach Weinrot bei der m-Methoxyverbindung (3a).

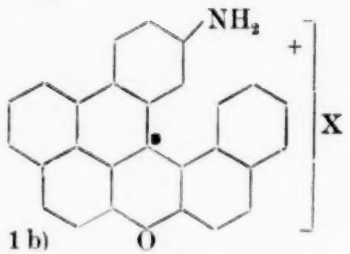
Die dritte Reihe bringt nun OH- und NH_2-Beispiele aus der Parareihe. Ein Hydroxyl in p-Stellung des Mesophenylkerns (1c) zeigt mit seiner roten Farbe nicht allein einen starken Farbrückgang gegenüber dem OCH_3 der m-Stellung (1a) (OH in Metastellung fehlt noch, doch dürfte der Farbvergleich zulässig sein), sondern es zeigt sich auch sogar eine deutliche hypsochrome Verschiebung gegenüber dem auxochromfreien Grundkörper (1). Bei den Farbstoffen mit Aminogruppen wird das Bild noch deutlicher: Grundkörper violett (1), m-Amino-(1b)-grün, p-Amino-(1d)-rot. Das Auxochrom NH_2 hat eine stärkere Wirkung als OH, somit ist sein hypsochromer Effekt in der p-Stellung (rot) auch stärker als derjenige von OH (blaustichig-rot).



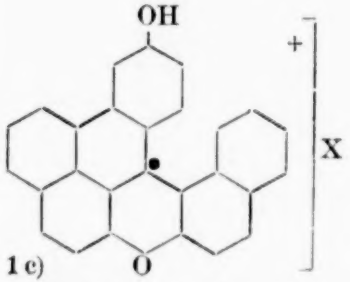
1) violett (orange)



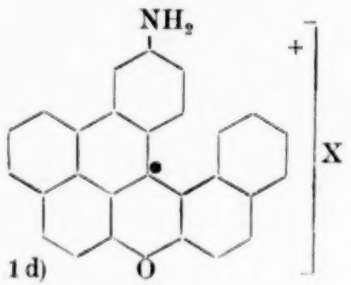
1a) blau (gelbrot)



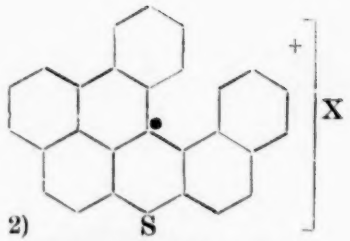
1b) grün



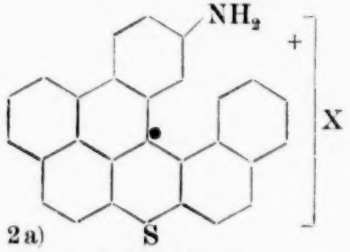
1c) blaust.-rot (orangerot)



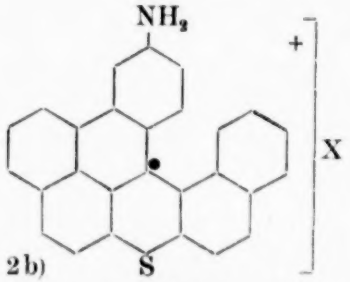
1d) rot



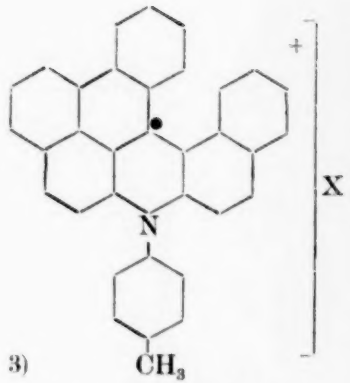
2) grünstichig-blau (rot)



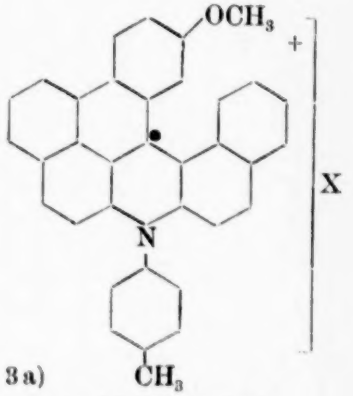
2a) smaragdgrün



2b) permanganatfarbig-violett



3) orange (gelb)



3a) weinrot (orange)

In dieser Tabelle sind die Farblösungen der Chloride in Wasser verglichen. Die Farbangaben in Klammern beziehen sich auf das nicht dehydrierte Ausgangssalz

Bei den Thioxantheniumsalzen ist das Bild genau das gleiche: Grundkörper-(2)-blau, m-Amino-(2a)-grün, p-Amino-(2b)-violett. Farbstoff mit OH-Gruppen fehlen hier noch, ebenso wie die Acrideniumreihe noch ausgebaut werden muß.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei Dehydreniumfarbstoffen in p-Stellung des ms-Phenylkerns eingeführte Auxochrome einen hypsochromen, in m-Stellung einen bathochromen Effekt auf die Farbe ausüben.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, insbesondere Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein und Dr. Eckert danken wir für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit.

Versuchsergebnisse

Benzoyl-4-oxybenzaldehyd

Zu einer Lösung von 26 g p-Oxybenzaldehyd in 150 ccm Aceton gibt man 60 g pulverisiertes, wasserfreies Kaliumcarbonat und versetzt nach und nach unter häufigem Schütteln mit 40 g Benzoylchlorid. Man hält auf dem Wasserbad im Sieden, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist und gießt dann in Wasser. — Da sich der Benzoyl-p-oxybenzaldehyd in Lösung (schnell in der Schmelze bei höherer Temperatur) an der Luft oxydiert, ist die Reinigung durch Umkrystallisieren umständlich. Zur Analyse wurde schmelzpunktsreiner Aldehyd benzoyliert, das Rohprodukt in kaltem Aceton gelöst, in verd. Ammoniak gegossen, abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Schmp. 90°. In zugeschmolzenen Röhrchen bleibt der Schmelzpunkt nach Erstarren und beliebig oft wiederholtem Versuch konstant bei 90°, auch wenn die Schmelze zwischendurch auf gegen 200° erhitzt wurde. In offenen Röhrchen steigt er rasch an, da sich die Säure bildet. Der von K. Koop[1]) angegebene Schmp. 72° ist nicht beobachtet worden (der benzylierte Aldehyd schmilzt bei 72°).

35,40 mg Subst.: 96,06 mg CO_2, 14,30 mg H_2O.

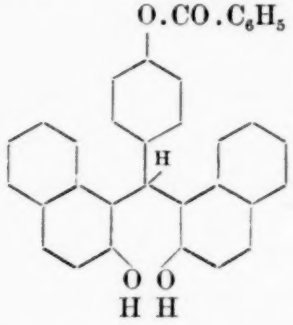
$C_{14}H_{10}O_3$ Ber. C 74,3 H 4,4 Gef. C 74,0 H 4,5

[1]) Liebigs Ann. Chem. **277**, 350 (1893).

In dieser Tabelle sind die Farblösungen der Chloride in Wasser verglichen. Die Farbangaben in Klammern beziehen sich auf das nicht dehydrierte Ausgangssalz

Kondensation von Benzoyl-4-oxybenzaldehyd mit β-Naphthol

ms-(4-Benzoxyphenyl)-di-(2-oxynaphthyl-1)-methan



Eine Lösung von 48 g Benzoyl-4-oxybenz-aldehyd und 64 g β-Naphthol in 150 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur mit HCl gesättigt. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, und das Kondensationsprodukt mit Eisessig gewaschen (91 g). Nach 2-maligem Umfällen aus Benzol–Schwerligroin liegt der Schmelzpunkt bei 213—214°, unter Braunrotfärbung; zuweilen, besonders bei langsamem Erhitzen, tritt schon ab etwa 205° Zersetzung ein.

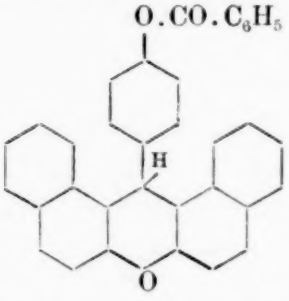
Löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol.

Halochromie: blauviolett. In einer Mischung aus Alkohol und Natronlauge, auch in verd. siedender Natronlauge löslich.

35,55 mg Subst.: 106,9 mg CO_2, 15,87 mg H_2O.

$C_{34}H_{24}O_4$ Ber. C 82,2 H 4,8 Gef. C 82,0 H 4,9

ms-(p-Benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthan



80 g des obigen Kondensationsproduktes werden in 400 ccm Eisessig nach Zusatz von 2 ccm konz. Schwefelsäure $1\,^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und die krystalline Substanz mit Eisessig gewaschen (57 g). Winzige,

farblose Nadeln aus Benzol–Schwerligroin. Schmp. 277—278°. Die Substanz ist schon von M. Rogow beschrieben[1]).

34,87 mg Subst.: 109,04 mg CO_2, 14,87 mg H_2O.

$C_{34}H_{22}O_3$ Ber. C 85,4 H 4,6 Gef. C 85,3 H 4,7

ms-(p-Benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthanol

25 g des voranstehenden Xanthans werden in 850 ccm siedenden Eisessig mit 25 g Bleisuperoxyd oxydiert, das man in kleinen Portionen einträgt. Ist alles zugesetzt, hält man noch 1 Stunde im Sieden. Man läßt über Nacht stehen, saugt dann ab (16 g) und reinigt durch mehrfaches Umfällen aus Benzol–Ligroin.

Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton. Halochromie: orange, schwach grüne Fluorscenz. Die Substanz zersetzt sich ab etwa 270° und schmilzt bald darauf unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung zusammen.

35,46 mg Subst.: 107,02 mg CO_2, 14,61 mg H_2O.

$C_{34}H_{22}O_4$ Ber. C 82,6 H 4,4 Gef. C 82,5 H 4,6

Aus der Mutterlauge kann man mit Überchlorsäure noch etwas Perchlorat fällen (vgl. unten).

ms-(p-Benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxanthenium-perchlorat (entsprechend Formel I)

1,2 g Xanthanol werden in 130 ccm siedendem Eisessig gelöst und zu der — wenn nötig filtrierten — Lösung 20 ccm 25%-ige Perchlorsäure zugegeben. Nach 1-tägigem Stehen (im Dunkeln!) ist das Perchlorat in roten, grün glänzenden Nadeln auskrystallisiert (1 g). Schmp. 290—291° u. Zers. In Nitrobenzol, schwerer in Eisessig, Acetanhydrid, Acetan mit rotbrauner Farbe löslich. Das Salz löst sich mit blauer Farbe in einer Mischung aus Natronlauge und Alkohol. (Das Carbinol ist in Natronlauge + Alkohol und in alkoholischem Kali selbst in der Siedehitze nicht löslich.)

200,0 mg Subst.: 47,5 mg AgCl.

$C_{34}H_{21}O_3.ClO_4$ Ber. Cl 6.1 Gef. Cl 5,9

[1]) J. prakt. Chem. [2] **72**, 320 (1905).

ms-(4-Oxyphenyl)-dibenzoxantheniumperchlorat (V)

3 g Perchlorat I werden in einer Mischung aus 60 ccm 20%-iger Natronlauge und 60 ccm Alkohol $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die tiefblaue Lösung wird durch eine Glassinternutsche (Porenweite 3) filtriert und in 500 ccm Wasser gegossen. Nach einigen Tagen wird der abgeschiedene farblose Körper (wohl das Carbinol) in 75 ccm siedendem Eisessig gelöst, filtriert und mit 1 ccm 70%-iger Perchlorsäure versetzt. Das bald ausfallende Perchlorat (V) wird aus Eisessig umkrystallisiert. Hellrote, goldglänzende Blättchen. Schm. 320 bis 321° u. Zers.. Die gelborange Lösung des Perchlorats in Alkohol + Natronlauge wird langsam blaßblau.

135,3 mg Subst.: 38,99 mg AgCl.

$C_{27}H_{17}O_2 \cdot ClO_4$ Ber. Cl 7,50 Gef. Cl 7,13

Die rotorange Lösung dieses Perchlorats wird auch bei tagelangem Bestrahlen im Sonnenlicht kaum dehydriert. Daß doch eine sehr langsame Reaktion erfolgt, sieht man am besten beim Bestrahlen einer dünnen, kaum angefärbten Lösung in Aceton, die sich langsam nach bläulich-rot verfärbt und rotorange zu fluorescieren beginnt. — Nach Acetylierung des Hydroxyls geht die Dehydrierung durch Licht leicht vor sich.

Dehydro-ms-(p-acetoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxantheniumperchlorat (entsprechend Formel II)

0,5 g des Perchlorats (V) werden in 25 ccm siedendem Acetanhydrid gelöst. Nach $^1/_2$-stündigem Kochen wird die filtrierte Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 1—2 Tagen hat sich der dehydrierte Körper in dunklen, violett-roten Blättchen abgeschieden. Das Salz entspricht in Farbe und Löslichkeit dem benzoylierten Dehydro-perchlorat.

126,36 mg Subst.: 35,00 mg AgCl.

$C_{29}H_{17}O_3 \cdot ClO_4$ Ber. Cl 7.1 Gef. Cl 6,8

Dehydro-ms-(p-benzoxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxantheniumperchlorat (Formel II)

1 g des Carbinols wird in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst. Die heiße — wenn nötig filtrierte — Lösung wird mit 2 ccm 25%-iger Perchlorsäure versetzt und mehrere Tage im Sonnenlicht bestrahlt. Dabei kocht man die Lösung zweck-

mäßig täglich 1—2-mal auf. Nach beendeter Dehydrierung wird abgesaugt und das Salz zur Entfernung des gebildeten Xanthans mit Benzol mehrmals ausgekocht. Man erhält 0,45 g Dehydreniumsalz als dunkle, kleine violette Nadeln. Schmelzpunkt 327—328° u. Zers. Halochromie: Rot mit oranger Fluorescenz. Löslich in Nitrobenzol, schwer in Eisessig, Acetanhydrid, Aceton mit blaustichig-roter Farbe und intensiv oranger Fluorescenz. In Natronlauge + Alkohol mit Permanganatfarbe löslich.

166,5 mg Subst.: 40,5 mg AgCl.

$C_{34}H_{19}O_3 \cdot ClO_4$ Ber. Cl 6,17 Gef. Cl 6,0

Abspaltung des Benzoylrestes aus dem Dehydreniumperchlorat (II). Bildung des Violons (III)

1 g Perchlorat (II) wird in einer Mischung aus 20 ccm 20%-iger Natronlauge und 20 ccm Alkohol gelöst. Die violette Lösung gießt man in 50 ccm Wasser und wäscht die nach einiger Zeit abgesaugte amorphe, violette Substanz gründlich aus (650 mg). Zur Reinigung löst man in Alkohol, filtriert und fällt mit Äther. — Aus der permanganatfarbenen Lösung in Alkohol fällen Mineralsäuren nach Farbumschlag nach Rot die entsprechenden Salze. In Eisessig tiefrot löslich, Säuren fällen die entsprechenden Salze. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Eisessiglösung klar, nach Zusatz von etwas NaCl, $ZnCl_2$ usw. tritt Ausflockung ein. — Bis 420° nicht geschmolzen.

31,80 mg Subst.: 101,51 mg CO_2, 10,57 mg H_2O.

$C_{27}H_{14}O_2$ Ber. C 87,5 H 3,8 Gef. C 87,1 H 3,7.

Dehydro-ms-(p-oxyphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxantheniumchlorid (IV)

Das Chlorid fällt mit HCl sofort aus der Lösung des Violons (III) in Alkohol oder Eisessig aus. Zur Reinigung kann es aus Eisessig umkrystallisiert werden. Rote, bronzeglänzende, mikroskopische Nadeln. Mäßig löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol mit roter, im Vergleich mit dem am Hydroxyl acylierten Körper nicht blaustichiger Farbe und oranger Fluorescenz.

226,6 mg Subst.: 79,7 mg AgCl.

$C_{27}H_{15}O_2 \cdot Cl$ Ber. Cl 8,7 Gef. Cl 8,7

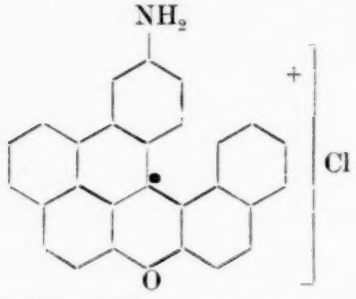
Dehydro-ms-(p-chlorphenyl)-1,2,7,8-dibenzoxantheniumperchlorat (Formel IIIa)

1 g des Violons (III) wird mit 1,5 g PCl_5 $^1/_2$ Stde in 10 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fällt man das Chlorid mit 20 ccm Benzol, saugt ab und wäscht mit Benzol gut aus. Aus der Lösung des Chlorids in Eisessig erhält man das Perchlorat nach Perchlorsäurezusatz in mikroskopischen, dunkelvioletten Nadeln. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaurot, schwach rotorange Fluorescenz. In Nitrobenzol mit blauroter Farbe und roter Fluorescenz löslich. In heißem Eisessig mit rotstichig-violetter Farbe und rotgelber Fluorescenz mäßig löslich. Das Salz ist identisch mit dem durch Bestrahlung des ms-p-Chlorphenyl-dibenzoxantheniumperchlorats erhaltene Produkt.

170,5 mg Subst.: 102,0 mg AgCl.

$[C_{27}H_{14}OCl] \cdot ClO_4$ Ber. Cl 14,5 Gef. Cl 14,8

Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzoxantheniumchlorid



Dieses Salz wird dargestellt durch Schmelzen des entsprechenden offenen Nitrocarbinols mit Aluminiumchlorid. Seine Reinigung erfolgte durch Lösen der Schmelze in Wasser und Fällen mit konz. Salzsäure. Dabei werden schwarzviolette undeutliche Krystalle erhalten, die ein saures Salz vorstellen.

0,1087 g Subst.: 5,03 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

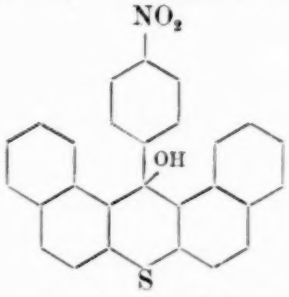
$C_{27}H_{17}ONCl_2$ Ber. Cl 16,1 Gef. Cl 16,4

Sie lösen sich sehr leicht in Wasser mit fuchsinroter Farbe. Da sich die Lösungsfarbe auf Zusatz von wenig Alkali nicht ändert, dürfte die Lösung das einsäurige Salz enthalten. In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz blauviolett mit roter Fluorescenz.

Pikrat. Wird aus der heißen wäßrigen Lösung des Chlorids mit Pikrinsäure in schwarzroten Krystallen erhalten, die in Wasser unlöslich sind.

Ber. N 9,3 Gef. N 8,7

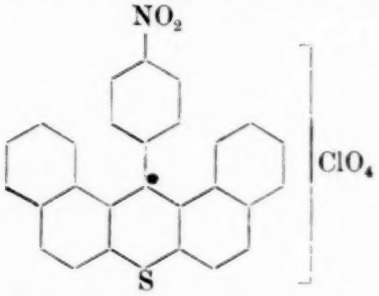
ms-p-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthanol



Zu der Lösung von 14,3 g β,β-Dinaphthylsulfid und 11,25 g p-Nitrobenzoylchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gibt man innerhalb 10 Minuten 10 g feingepulvertes Aluminiumchlorid und hält noch 5—6 Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Zersetzen und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird mit 10%-iger Natronlauge ausgekocht und aus Aceton oder Chlorbenzol (Tierkohle) umkrystallisiert. Blaßgelbe Blättchen oder Rhomben, die sich bei 280° zersetzen, wenn man das Röhrchen in das auf 275° vorgewärmte Bad einführt. Konz. Schwefelsäure löst orange mit rosa Ablauf.

$C_{27}H_{15}O_3NS$	Ber. C 74,79	H 3,49	N 3,23	S 7,40
	Gef. „ 74,52	„ 3,79	„ 3,12	„ 7,46

ms-p-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthenium-perchlorat



Das in üblicher Weise aus dem Carbinol bereitete Perchlorat krystallisiert in orangeroten, glänzenden Nädelchen vom Schmp. 292—93°.

106,1 mg Subst.: 2,11 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

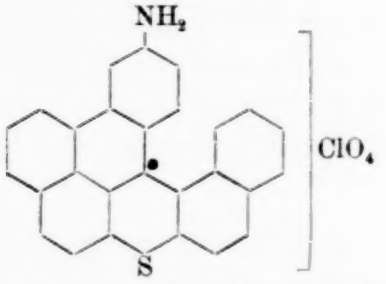
$C_{27}H_{16}O_6NSCl$ Ber. Cl 6,85 Gef. Cl 7,0

Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxanthaniumchlorid (Formel 2b)

Man trägt 10 g ms-p-Nitrophenyl-dibenzo-thioxanthanol bei 130° in 50 g Natrium–Aluminiumchloridschmelze 1 : 4 ein und rührt noch 2—3 Stunden bei 130—40° nach. Der Schmelze wird der Farbstoff mit heißem Wasser entzogen. Die vereinigten Auszüge werden heiß mit konz. Salzsäure versetzt, worauf sich beim Erkalten verfilzte, bronzeglänzende Nädelchen abscheiden, die sich spielend in H_2O permanganatfarben lösen. In Eisessig und Alkohol lösen sie sich nur schwer, leichter in Methanol mit rotvioletter Farbe ohne Fluorescenz. Konz. Salzsäure löst blauviolett, konz. Schwefelsäure rot mit violettem Ablauf.

Ausbeute: 6—7 g. Zur Reinigung wird in Wasser gelöst und mit Tierkohle ausgekocht. Aus konz. Salzsäure umkrystallisiert, erhält man violette Nädelchen mit bronzenem Oberflächenglanz. Sie stellen ein saures Salz dar, das der Analyse nach ein saures Salz mit 12—15% Cl darstellt.

Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxantheniumperchlorat



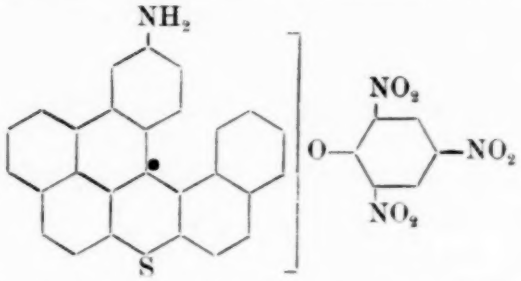
Zur Darstellung des Perchlorats werden 0,25 g des voranstehenden Chlorids in 250 ccm 66%-iger Essigsäure gelöst, dann wird während ½ Stunde eine Mischung von 5 Tropfen 70%-iger Perchlorsäure in 25 ccm Eisessig zugetropft. Das Perchlorat fällt in der Hitze in glänzenden, violetten, verfilzten Nädelchen aus.

$C_{27}H_{16}O_4NSCl$ Ber. N 2,88 S 6,6 Gef. N 3,22 S 6,7

Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxantheniumpikrat (vgl. nächste Formel)

1 g Dehydro-ms-p-aminophenyl-dibenzo-thioxantheniumchlorid wird in 250 ccm 66%-iger Essigsäure und 10 ccm konz.

Salzsäure gelöst und zur siedenden Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von 1,5 g Pikrinsäure in 50 ccm Wasser gegeben. Man rührt noch 1 Stunde nach und läßt erkalten, wobei das Pikrat in



verfilzten, violetten, bronzeglänzenden Nädelchen auskrystallisiert. Sie lassen sich aus der 300-fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisieren.

0,0265 g Subst.: 2,12 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{33}H_{18}O_7N_4S$ Ber. N 9,12 Gef. N 9,13

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

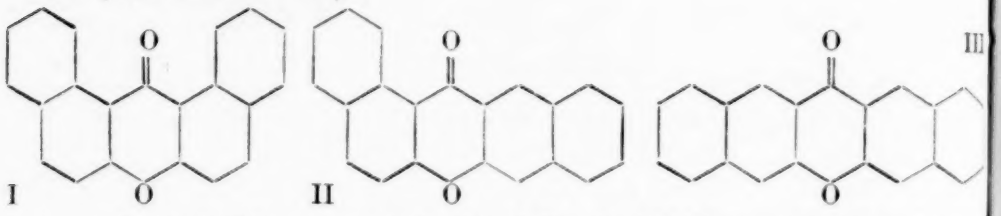
Die Struktur der Dibenzoxanthone

(Pyrenium, XXXIV) [1]

Von **Walter Dilthey** und **Horst Stephan** [2]

(Eingegangen am 4. Februar 1939)

Vom β-Naphthol leiten sich folgende drei Dibenzoxanthone ab (Formeln I—III).



In der Literatur sind ebenfalls drei Dibenzoxanthone beschrieben, und es galt nun, die vorhandenen Angaben nachzuprüfen und den einzelnen Individuen die ihnen zukommende Formel zuzuweisen.

Als erster erhielt wohl G. Bender [3] ein Dibenzoxanthon, indem er Diäthyl-di-β-naphthylorthocarbonat höherer Temperatur unterwarf. Es schmolz bei 194°. Eine Struktur konnte ihm nicht beigelegt werden. Dies versuchte erst St. von Kostanecki [4], als er diesem Dibenzoxanthon bei der Destillation von 2-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure mit Acetanhydrid wieder begegnete. Entsprechend dieser Bildungsweise erteilte er diesem Dibenzoxanthon die Formeln I oder II, zwischen denen er nicht entschied, „denn bei der Kondensation kann die Molekel der einen Säure die der anderen an zwei Stellen angreifen". Ebenso ließ der Autor für das aus 2-Oxy-naphthalin-3-carbon-

[1] XXXIII. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **152**, 99 (1939).

[2] D 5.

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2226 (1886).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1640 (1892).

säure und Acetanhydrid erhaltene zweite Dibenzoxanthon vom Schmp. 241° die Strukturen II und III offen.

Ein drittes Dibenzoxanthon war von A. Claus und W. Ruppel[1]) beschrieben worden. Diese Autoren geben an, daß bei der Oxydation von ms-Methyl-di-benzoxanthan (erhalten durch Kondensation von Acetaldehyd mit β-Naphthol) durch Chromsäure ein Dibenzoxanthon entsteht, das bei 149° schmilzt und mit Jodwasserstoff und Phosphor zu einem Dinaphthylmethan vom Schmp. 137° reduziert werden kann. Auf diesen Angaben gründet sich nun ein Konstitutionsbeweis für die drei Dibenzoxanthone, den J. Schmidlin und M. Huber[2]) in der Weise führen, daß sie dem Dinaphthylmethan von Claus und Ruppel vom Schmp. 137° die α,β-Struktur zuerteilen, denn α,α-Dinaphthylmethan schmelze bei 109° und die β,β-Verbindung bei 92°. Daher glaubten die Autoren die Strukturen der Dibenzoxanthone geklärt, denn es müsse nun für das Xanthon vom Schmp. 149° die Formel des halblinearen Körpers II zu folgern sein. Es könne daher für das Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° nur die Formel I und für das bei 241° schmelzende nur die Formel III übrigbleiben.

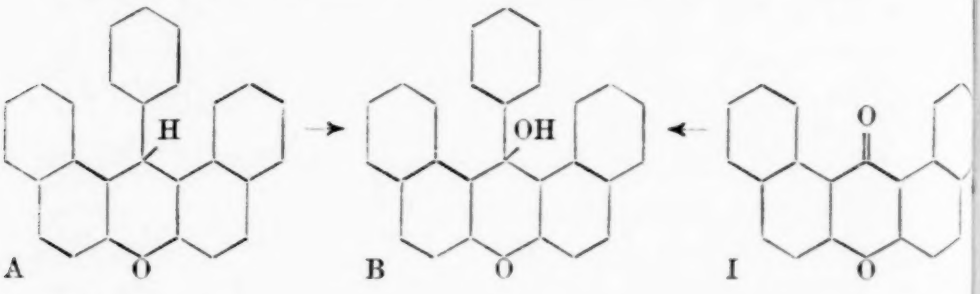
Über das Xanthon (Schmp. 149°) von Claus und Ruppel hatte jedoch schon 1904 R. Fosse[3]) Zweifel geäußert. 1911 brachte dann E. A. Tschitschibabin[4]) die Beweisführung von Schmidlin und Huber dadurch ins Wanken, daß es ihm gelang, durch eindeutige Synthese des α,β-Dinaphthylmethans zu zeigen, daß dieses den Schmp. 96° besaß und nicht 137° (Claus und Ruppel).

Im Jahre 1934 hat dann K. Dziewonski[5]) den Versuch von Claus und Ruppel wiederholt und gefunden, daß dabei das Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° entsteht. Diese Angabe konnte bestätigt werden — bei der Nacharbeitung des Versuchs von Claus und Ruppel wurde das Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° erhalten und durch Mischprobe mit nach

[1]) J. prakt. Chem. [2] **41**, 48 (1890).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2824 (1910).
[3]) C. R. **138**, 1051 (1904).
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 443 (1911).
[5]) C. **1934**, I, 3593.

anderem Verfahren erhaltenen Xanthonen (194°) identifiziert. Von dem Körper 149° (Claus und Ruppel) meint Dziewonski, daß er ein Gemisch aus Pyron und unverändertem Methylpyran war. In Wirklichkeit verhält sich die Sache viel harmloser. Beim Lesen der Arbeit von Claus und Ruppel fällt auf, daß dort auf eine Dissertation von Wesener[1]) hingewiesen wird, in der die Oxydation des ms-Methyl-dibenzoxanthans bereits beschrieben wurde mit dem Resultat des Dibenzoxanthons vom Schmp. 194°! Ruppel hat nun offenbar mit dem gleichen Ergebnis die Arbeit von Wesener nachgearbeitet, denn es wird nichts von einer Unstimmigkeit gesagt, so daß es wahrscheinlich wurde, daß die Angabe Schmp. 149° lediglich auf einem Druckfehler beruhe. Dies bestätigte sich durch Nachschlagen in der Dissertation von W. Ruppel[2]), in der für das Xanthon der richtige Schmelzp. 194° angegeben wurde. Das Dibenzoxanthon (Schmp. 149°) ist somit endgültig aus der Literatur zu streichen, in der es so viel Unheil angerichtet hat. Es existieren vielmehr bis heute[3]) nur zwei vom β-Naphthol abzuleitende Dibenzoxanthone, und zwar die mit den Schmelzpunkten 194 und 241°.

Der Beweis, daß dem Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° die Formel I zukommt, konnte leicht erbracht werden. Die unten angegebenen Strukturen des durch Kondensation von Benzaldehyd mit β-Naphthol erhaltenen ms-Phenyl-dibenzoxan-



[1]) Diss. Freiburg i. B. 1888 S. 56. Vgl. Beilstein, 4. Aufl. Bd. VII S. 91.

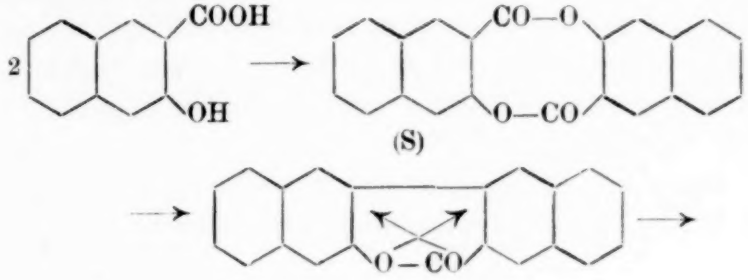
[2]) Freiburg i. B. 1889 S. 13.

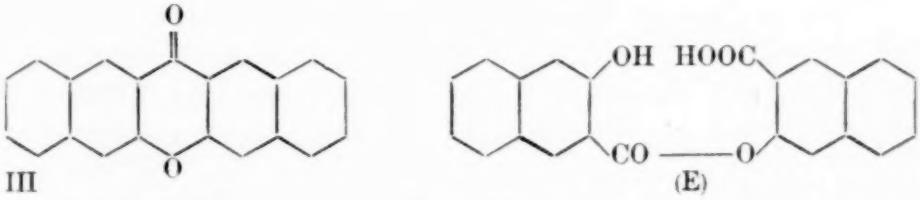
[3]) Ein Schweizer Patent erwähnt die Isolierung zweier Dibenzoxanthone, die bei der 2,3-Oxynaphthoesäurefabrikation anfallen und den Schmp. 195 und 184° haben. Während die Natur des erstgenannten Stoffes feststeht, bleibt die des anderen noch aufzuklären.

thans A und des Carbinols B konnten vor kurzer Zeit von W. Dilthey und O. Dornheim bewiesen werden[1]).

Da aus dem Xanthon vom Schmp. 194° (I) mit Phenylmagnesiumbromid ein mit dem Carbinol (A) identisches Dibenzoxanthanol erhalten wurde, kommt auch dem Xanthon (Schmelzpunkt 194°) die doppelt gewinkelte Form zu.

Die bisher übliche lineare Schreibweise (III) für das Dibenzoxanthon vom Schmp. 241° erhielt wohl auch eine Bestätigung durch die Bildungstheorie der Xanthone aus o-Oxycarbonsäuren nach E. Strohbach[2]). Strohbachs Interpretation der Xanthonsynthese soll hier nur in folgender Formelreihe am Beispiel der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure angedeutet werden:



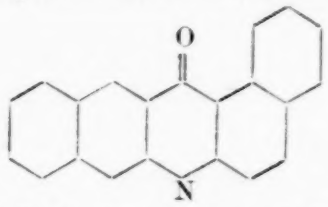


Die Annahme eines „Salicylids" (S) als Zwischenprodukt der Synthese findet sich auch in der neueren Literatur. E. Jusa und A. v. Janovich[3]) fanden, daß bei der Veresterung der 2,3-Oxynaphthoesäure mit sich selbst unter dem Einfluß von Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Hexylalkohol der Ester (E) entsteht, in Abwesenheit von Hexylalkohol jedoch ein nie rein erhaltener Körper, dem die Autoren die Struktur des Salicylids (S) zuerteilen. Wurde bei diesen Versuchen die Reaktionstemperatur über 130° gesteigert, so entstand als Hauptprodukt das Dibenzoxanthon,

[1]) J. prakt. Chem. [2] **150**, 45 (1937).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4136 (1901).
[3]) Mh. Chem. **72**, 186 (1938).

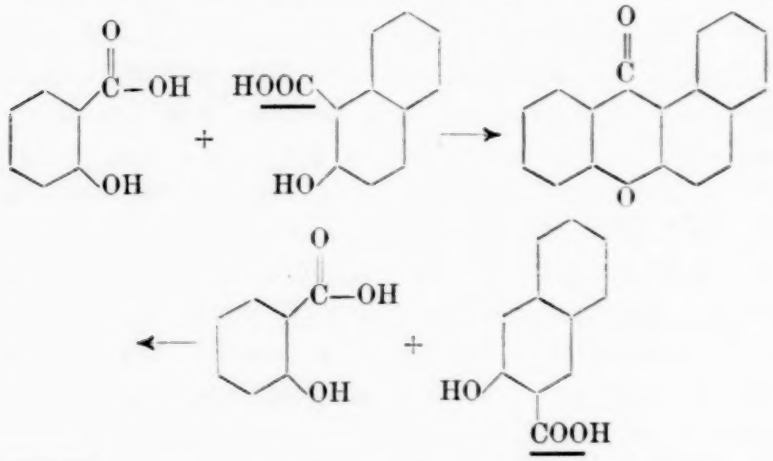
für das der Schmp. 244—246° angegeben wird. Die Autoren nehmen an, daß das Xanthon bei höherer Temperatur aus dem „Salicylid" entsteht. Es ist aber bemerkenswert, daß E. Strohbach[1]) in einer Arbeit über Naphthacridone bei der Darstellung des Acridons (J) aus 2,3-Oxynaphthoesäure und β-Naphthylamin die angegebene, halblineare Struktur folgendermaßen

(J)



stützt: „Lellmann und Schmidt fanden, daß sogar bei substituierter α-Stellung (im Naphthalinkern) unter Herausnahme des Substituenten der Ringschluß nach der α-Stellung hin erfolgt, obgleich die β-Stellung unbesetzt ist. Warum sollte gerade beim Acridinringschuß eine andere Bindungsweise eintreten?" Auf den Xanthonringschluß hat Strohbach diese Argumentation, durch die die lineare Schreibweise für das Xanthon (Schmp. 241) sehr unwahrscheinlich wird, allerdings nicht übertragen.

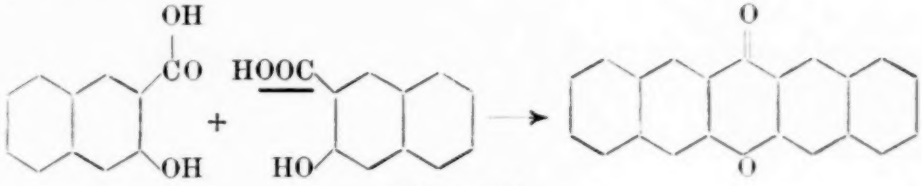
Die Erfahrung, daß bei Ringschlüssen am Naphthalinkern bei unbesetzter 1- und 3-Stellung der Ringschluß stets nach der 1-Stellung hin erfolgt und daß bei besetzter 1-Stellung der Substituent vor der Reaktion abgestoßen wird, konnte auch von W. Dilthey und F. Dahm[2]) bestätigt werden. Die Autoren



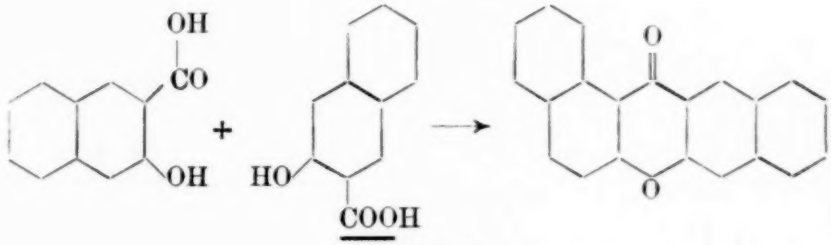
[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4146 (1901).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **141**, 65 (1934).

fanden, daß Salicylsäure und 2-Oxy-1-naphthoesäure bzw. 2-Oxy-3-naphthoesäure, bei der Destillation mit Acetanhydrid nach obigem Schema (S. 118, unten) reagieren (das sich abspaltende CO_2 ist unterstrichen).

Es schien daher unwahrscheinlich, daß bei der Destillation der 2,3-Oxynaphthoesäure mit Acetanhydrid das lineare Xanthon (Schema M) entstehen sollte, wie bisher immer angenommen wurde. Es war vielmehr zu erwarten, daß auch in diesem Falle Ringschluß nach der 1-Stellung hin erfolgen würde (Schema N):



Schema M



Schema N

Es sollte also dem linearen Dibenzoxanthon der Literatur die halb-angulare Formel zukommen. Diese Annahme konnte bestätigt werden.

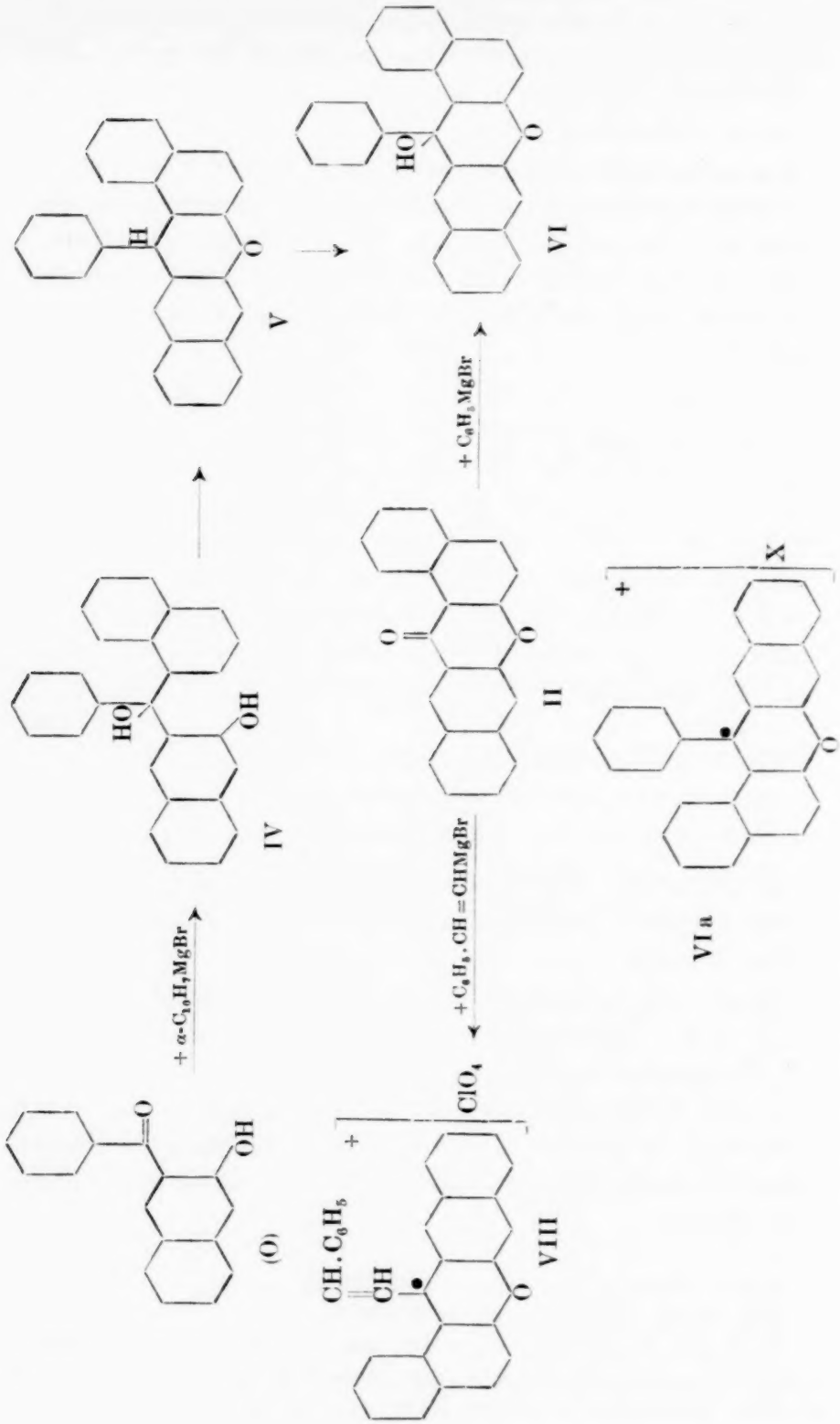
Durch Grignardierung des bekannten 2-Benzoyl-3-naphthols (O) mit α-Naphthylmagnesiumbromid wurde das Oxycarbinol (IV) erhalten, von dem nach Untersuchungen von H. Kaufmann und M. Egner[1]) sowie M. Gomberg und J. Mc. Gill[2]) an analogen Carbinolen zu erwarten war, daß es beim Kochen in Eisessig unter Wasserabspaltung in das Xanthan (V) übergehen würde[3]).

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3785 (1913).

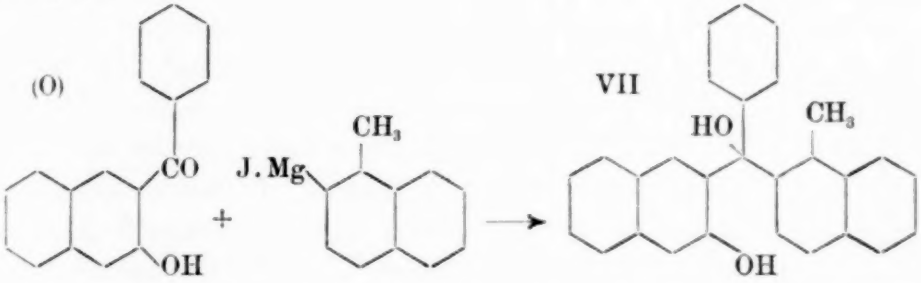
[2]) J. Amer. chem. Soc. **47**, 2403 (1925).

[3]) Da man bei dieser Reaktion aus bekannten Gründen 2,3-naphthochinoide Zwischenprodukte nicht annehmen darf, ist ihr Mechanismus nach dem Vorschlag Gombergs kaum zu deuten.


(O)
OH
O
+ α-C10H7MgBr
IV
HO
OH
V
H
O
VI
HO
O
+ C6H5MgBr
II
O
O
+ C6H5.CH=CHMgBr
VIII
CH.C6H5
CH
O
+
ClO4
VI a
X
+
O

Dieser Ringschluß erfolgt tatsächlich mit außerordentlicher Leichtigkeit. Das Xanthan (V) konnte zu einem Carbinol (VI) oxydiert werden, das mit Perchlorsäure gut krystallisierende Perchlorate (VIa) lieferte. Da ein identisches Xanthan (V), Carbinol (VI) und Perchlorat (VIa) aus dem Dibenzoxanthon vom Schmp. 241° durch Grignardierung mit Phenylmagnesiumbromid erhalten wurde, ist die Struktur des Dibenzoxanthons (241°) als II gesichert und die alte lineare Formel widerlegt. Ein Dibenzoxanthon, das der Formel III entsprechen würde, ist somit bisher nicht vorhanden.

Ein Versuch, zu einem Vertreter der linearen Dibenzooxanthonderivate zu gelangen, ist mißlungen. Es wurde 2,3-Benzoylnaphthol (O) mit 1-Methylnaphthyl-2-magnesiumjodid umgesetzt:



Das Carbinol erwies sich aber als sehr beständig. Selbst 7-stündiges Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 170° brachte keinen Ringschluß zustande. Ob durch den Einfluß des m-ständigen Methyls der Wasserstoff an C-Atom 3 zu sehr gefestigt wird, oder ein anderer Grund vorliegt — Unfähigkeit in ein 2,3-Chinon überzugehen — bleibe unerörtert. Die Salze des halbangularen ms-Phenyl-dibenzoxanthenols (VIa) sind in Lösung rotbraun. Die Lösungen sind relativ lichtbeständig. Lediglich eine nach wochenlangem Belichten auftretende schwache, orange Fluorescenz zeigt eine vielleicht einsetzende langsame Dehydrierungsreaktion an.

Schließlich wurde das Dibenzoxanthon (Schmp. 241°) nach der Vorschrift von K. Ziegler mit der Magnesiumverbindung von ω-Bromstyrol umgesetzt. Das erhaltene Perchlorat zeigt alle von Ziegler angegebenen Eigenschaften, es muß diesem von Ziegler noch als linear formulierten Salz somit auch die halbgewinkelte Formel VIII zukommen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß bisher nur zwei der drei möglichen vom β-Naphthol abzuleitenden Dibenzoxanthone bekannt sind, und daß diesen die beiderseitig gewinkelte und die unsymmetrisch gewinkelt-gestreckte Form zukommt. Das beiderseits lineare Dibenzoxanthon ist bisher noch unbekannt.

Versuchsergebnisse

ms-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthanol (B) aus 1,2,7,8-Dibenzoxanthon (I) nach Grignard

Das „β-Dinaphthoxanthon" (Schmp. 194°), dargestellt nach St. v. Kostanecki[1]) zeigte im Gemisch mit dem nach Ad. Claus und W. Ruppel[2]) dargestellten Dibenzoxanthon keine Schmelzpunktsdepression.

Zu einer Grignard-Lösung aus 14 g Brombenzol gibt man eine Suspension von 3 g zerriebenem Dibenzoxanthon (Schmp. 194°) in 50 ccm Toluol. Dann destilliert man von dem Äther–Toluol-Gemisch so viel ab, bis die Temperatur des Dampfes auf 80° gestiegen ist und hält 1 Stunde im Sieden. Nach dem Erkalten wird mit Eis–Ammonchlorid zersetzt, die Toluolschicht mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf $^1/_4$ des Volumens eingeengt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Carbinol in guter Ausbeute in farblosen Krystallen ab. Zur Reinigung wird aus Toluol oder Benzol umkrystallisiert (Schmp. 266—268°). Das Carbinol ist identisch mit dem Oxydationsprodukt des durch Kondensation von Benzaldehyd und β-Naphthol erhaltenen Xanthans[3]).

ms-Phenyl-1,2,6,7-dibenzoxanthan (V)

Zu einer Grignard-Lösung aus 25 g α-Bromnaphthalin und 3 g Magnesium gibt man langsam eine Suspension von 3,7 g 2,3-Benzoylnaphthol[4]) in 50 ccm Toluol. Es tritt zuerst Lösung ein. Wenn etwa die Hälfte des Benzoylnaphthols zugegeben ist, scheidet sich ein farbloser Körper ab. Man kocht

---

[1]) a. a. O.

[2]) a. a. O.

[3]) M. Gomberg, Liebigs Ann. Chem. **370**, 168 (1909).

[4]) R. Lesser, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2109 (1925); C. **1929**, I, 2702; Friedländer **16**, 495.

noch 1 Stunde und zersetzt dann mit Eis–Ammonchlorid. Die Äther–Toluol-Schicht wird abgehoben und daraus Äther, Toluol und Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Oxy-carbinol (IV) konnte nicht rein erhalten werden. Es zeigt eine sehr charakteristische Halochromie: die tief blaustichig-grüne Schwefelsäurelösung entfärbt sich allmählich.

Das rohe Carbinol wird in 30 ccm Eisessig suspendiert und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das Methan mit Eisessig gewaschen. Ausbeute 3,7 g (= 69 % des angewandten Benzoylnaphthols). Zur Reinigung wird mehrmals aus hochsiedendem Ligroin unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Farblose, kurze Nadeln. Schmelzpunkt 217—218°.

33,17, 19,33 mg Subst.: 109,90, 97,20 mg CO_2, 15,14, 13,45 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}O$ Ber. C 90,47 H 5,07 Gef. C 90,36, 90,38 H 5,11, 5,13

ms-Phenyl-1,2,6,7-dibenzoxantheniumperchlorat (VIa)

1 g des rohen Xanthans (V) und 0,25 g MnO_2 werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und unter Erwärmen $^1/_2$ Stunde Chlorwasserstoff eingeleitet. Die tiefrote Lösung wird heiß filtriert und mit einer Mischung aus 1 ccm Perchlorsäure (70 %-ig) und 5 ccm Eisessig versetzt. Nach einigen Stunden hat sich das Perchlorat in derben, grünglänzenden Nadeln abgeschieden, die man absaugt und mit Eisessig wäscht (0,8 g). Schmp. 282° u. Zers. und Gasentwicklung. Löslich in Nitrobenzol, Aceton, schwerer in Eisessig mit rotbrauner Farbe. — Zur Reinigung krystallisiert man das Perchlorat aus Eisessig um.

350 mg Subst.: 113,5 mg AgCl.

$C_{27}H_{17}O.ClO_4$ Ber. Cl 7,77 Gef. Cl 8,0

ms-Phenyl-1,2,6,7-dibenzoxanthanol (VI)

Die Lösung von 1 g Perchlorat (VIa) in 40 ccm Aceton und 5 ccm Wasser wird in $^1/_2$ Liter Wasser eingerührt. Das Carbinol wird mit etwas $CaCl_2$ ausgeflockt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird mehrmals aus hochsiedendem Ligroin unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Farblose Prismen. Schmp. 212—213° (Braunrotfärbung). Die Halo-

chromie in H_2SO_4 konz. ist bräunlichrot, wird langsam zinnoberrot. In Toluol, Benzol, Chloroform leicht löslich.

33,47, 31,60 mg Subst.: 106,00, 100,00 mg CO_2, 14,80, 13,78 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}O_2$ Ber. C 86,60 H 4,85 Gef. C 86,39, 86,31 H 4,95, 4,88

Darstellung des Perchlorats (VIa), des Xanthanols (VI) und des Xanthans (V) aus 1,2,6,7-Dibenzoxanthon (II) nach Grignard

Zu einer aus 14 g Brombenzol bereiteten Grignard-Lösung gibt man eine Suspension von 3 g Dibenzoxanthon (Schmp. 241°) in 50 ccm Toluol. Es entsteht eine rote Lösung. Man hält 1 Stunde im Sieden und zersetzt dann mit Eis–Ammonchlorid. Die Äther–Toluolschicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf 25 ccm eingeengt. Es krystallisieren nach einigen Stunden 0,9—1,2 g eines Nebenproduktes aus, das nicht näher untersucht wurde.

Die Mutterlauge des Nebenproduktes wird mit Äther auf 500 ccm verd. und mit einer Mischung aus 1 ccm 70%-iger Perchlorsäure, 5 ccm Acetanhydrid, 5 ccm Eisessig und 10 ccm Äther vorsichtig gefällt. Man erhält 1,4 g Perchlorat als mikrokrystallines, violettes Pulver. Derbe, grünglänzende Nadeln aus Eisessig. Identisch mit dem nach voranstehender Vorschrift erhaltenen Perchlorat.

241,8 mg Subst.: 74,8 mg AgCl.

$C_{27}H_{17}O.ClO_4$ Ber. Cl 7,77 Gef. Cl 7,65

Das Xanthanol wird aus dem nach Grignard gewonnenen Perchlorat wie oben angegeben gewonnen. Das Gemisch beider Xanthanole zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

Zur Gewinnung des Xanthans wird 1 g des nach Grignard bereiteten Perchlorats in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst, mit 5 ccm 25%-iger Salzsäure versetzt und zur heißen Lösung unter Schütteln 2 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben. Dann wird bis zur Entfärbung, die in wenigen Minuten eintritt, zu schwachem Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert und in 200 ccm Wasser eingerührt. Das — nötigenfalls nach Ausflocken mit $CaCl_2$ — abgesaugte Produkt wird getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Farblose, kleine

Nadeln. Schmp. 217—219°. Das Gemisch mit dem nach obiger Vorschrift gewonnenen Xanthan zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

ms-Styryl-1,2,6,7-dibenzoxantheniumperchlorat (VIII)

Das Salz wurde nach der Vorschrift von K. Ziegler[1]) in der angegebenen Ausbeute erhalten und zeigte die beschriebenen Eigenschaften. Mikrokrystallines, rotbraunes, grünglänzendes Pulver. Halochromie: rotbraun, wird allmählich zinnoberrot. Lösungsfarbe: Rotbraun in Nitrobenzol und Eisessig.

Phenyl-2-(3-oxynaphthyl)-
2-(1-methylnaphthyl)-carbinol (VII)

Zu einer Grignard-Lösung aus 2 g Magnesium und 20 g 1-Methyl-2-jodnaphthalin gibt man langsam eine Suspension von 3,7 g 2-Benzoyl-3-naphthol in 50 ccm Toluol. Nach 2-stündigem Kochen wird mit Eis–Ammonchlorid zersetzt, die Äther–Toluol-Schicht abgehoben und daraus Äther, Toluol und 1-Methylnaphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand löst man einmal aus Schwerligroin um. Völlig rein erhält man das Carbinol dann durch Umkrystallisieren aus einer Mischung aus gleichen Teilen Schwerligroin und Benzol. Feine, farblose Nadeln. Schmp. 177—178° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung. Halochromie: olivbraun, wird langsam dunkelrot.

31,51 mg Subst.: 99,37 mg CO_2, 15,81 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}O_2$ Ber. C 86,1 H 5,6 Gef. C 86,0 H 5,6

Versuche, dieses Carbinol in das lineare Xanthan überzuführen, hatten keinen Erfolg. Mehrstündiges Kochen mit Eisessig mit und ohne Schwefelsäure, selbst 7-stündiges Erhitzen mit Eisessig im Bombenrohr auf 170° veränderten die Substanz — abgesehen von mehr oder weniger geringen Verharzungen — nicht.

Der I. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt (Main) Hoechst danken wir für Überlassung von Ausgangsmaterial.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2272 (1922).

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen

Von **Alois Zinke, Franz Hanus** und **Erich Ziegler**

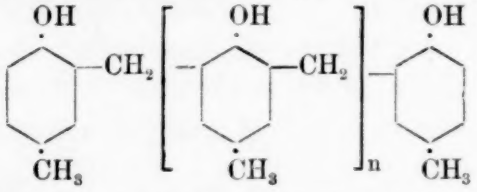
(Bearbeitet mit **Franz Sperk, Herbert Troger** u. **Erwin Weinhardt**)

(Eingegangen am 13. Februar 1939)

Unter den Kunstharzen nehmen die Phenol-Formaldehyd-Harze einen hervorragenden Platz ein.

Man unterscheidet zwei Gruppen, die durch saure Kondensation gewonnenen, für sich nicht härtbaren Novolake und die durch basische Kondensation darstellbaren Produkte (Resole), die beim sogenannten Härtungsvorgang über eine Zwischenstufe (Resitole) in die unlöslichen und unschmelzbaren Resite übergehen.

In den Novolaken liegen wahrscheinlich Gemische von Poly-(-oxyphenyl-methylen-)-verbindungen vor. M. Koebner[1]) konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit zeigen, daß die Kondensation von p-Kresol mit Formaldehyd und Salzsäure zu einem Gemisch von Mehrkernverbindungen I führt.



I

Wir haben die Arbeiten Koebners in einigen Punkten überprüft und auch analoge Versuche mit p-tert.-Butylphenol und p-Chlorphenol ausgeführt. Die Kondensationsprodukte sind nicht leicht analysenrein zu erhalten, wir konnten aber nicht

[1]) Angew. Chem. **46**, 251 (1933).

nur vom p-Kresol, sondern auch vom p-tert.-Butylphenol und vom p-Chlorphenol die 3-Kernverbindungen isolieren. Die Herstellung der übrigen von Koebner beschriebenen Mehrkernverbindungen ist uns aber nicht gelungen. Da aber die Bildung von 3-Kernverbindungen sicher gestellt ist, pflichten wir der Auffassung Koebners bei, daß die Novolake als Gemische von Phenolen der Polyphenyl-polymethylenreihe anzusprechen sind.

Durch basische Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd gewinnt man die härtbaren Harze. Das Rohprodukt der Kondensation, das lösliche und schmelzbare Resol, ist eine härtbare Masse, die beim Erhitzen über eine nur mehr quellbare oder beschränkt lösliche, thermoplastische Zwischenstufe (Resitol) in das unlösliche und unschmelzbare Resit übergeht. Das Resol besteht wohl vorwiegend aus Phenolalkoholen.

Die Bildung von Phenolalkoholen bei der alkalischen Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd ist von L. Lederer[2]) und O. Manasse[3]) nachgewiesen worden. Der Eintritt der Methylolgruppen erfolgt in o- und p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl, es bilden sich nicht nur Mono- sondern auch Dialkohole[4]). Unter gewissen Bedingungen können auch Methylendiphenole[5]) entstehen. Von einigen Forschern[6]) wurde auch die Entstehung von Alkoholen der Diphenolmethylenreihe wahrscheinlich gemacht. Wir haben für unsere Arbeiten einige neue Phenolalkohole nach dem Verfahren von Lederer und Manasse dargestellt und versucht auch die Bildung von Alkoholen der Diphenylmethanreihe nach dem genannten Verfahren nachzuweisen. Wir konnten einwandfrei feststellen, daß das von F. S. Granger[7]) aufgefundene Nebenprodukt der alkalischen Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd ein Dialkohol, das Bis-(-4,5[1]-dioxy-3,5-dimethyl-phenyl-)-methan (IV, x = CH_3) ist.

---

[2]) J. prakt. Chem. [2] **50**, 223 (1894).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2409 (1894).

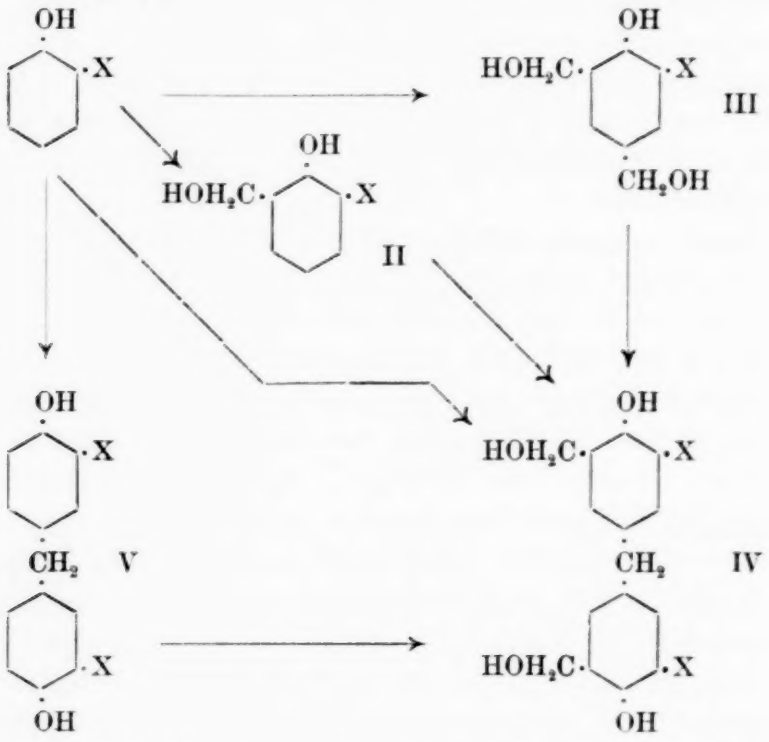
[4]) K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2524 (1907); F. Ullmann u. K. Brittner, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2539 (1909); F. S. Granger, C. **1932**, II, 130; G. Goethals, C. **1937**, I, 580.

[5]) K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2526 (1907).

[6]) K. Auwers, a. a. O.; F. S. Granger, a. a. O.; G. Goethals, a. a. O.; E. Walker, Faraday, **32**, 345 (1936).

[7]) C. **1932**, II, 130.

Einen analogen Reaktionsverlauf gibt das o-Chlorphenol. Auch hier entsteht aus dem durch saure Kondensation er-



haltenen Bis-(-3-chlor-4-oxy-phenyl-)-methan (V, x = Cl) (Novolak!) durch alkalische Kondensation mit Formaldehyd der 2-Kern-dialkohol (IV, x = Cl).

Zusammenfassend kann demnach folgendes festgestellt werden:

Die Produkte der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd, die Novolake, sind wahrscheinlich Gemische von Phenolen von Polyphenyl-polymethylen-verbindungen. Sie sind nicht direkt härtbar, was wohl durch das Fehlen von Alkoholgruppen verursacht ist. Durch neuerliche alkalische Kondensation mit Formaldehyd gehen sie in Alkohole der Poly-oxyphenyl-poly-methylenreihe (Resolstufe) über, die nunmehr härtbar sind.

Die härtbaren Harze sind Phenolalkohole und Alkohole der Diphenol-methanreihe. Der Unterschied zwischen den Novolaken und den härtbaren Resolen liegt demnach offenbar darin, daß erstere Phenole, letztere Phenolalkohole sind. Die

Novolake werden erst durch Einführung von Alkoholgruppen (Überführung in Resole) härtbar.

Die Erkenntnis der Struktur der Novolake und der Resole vermittelt u. E. keinen Einblick in den Bau der durch Härtung gewonnenen Harze. Ein Einblick in den Aufbau dieser Stoffe kann wohl nur durch zusätzliches Studium des Härtungsprozesses gewonnen werden, durch Aufklärung der Reaktionen die sich bei diesem Vorgange abspielen. Der Mechanismus der Härtungsreaktionen ist jedenfalls ein anderer, als der zur Bildung der Novolake und Resole führende.

Der Härtungsprozeß verläuft, wie bekannt, unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd. Diese Tatsache zeigt, daß er unter Abspielung von Kondensationsreaktionen (kontinuierliche oder Poly-Kondensation) erfolgt. Wir versuchten einen Einblick in den Chemismus dieser Reaktionen durch Studium des Härtungsprozesses von chemisch einheitlichen Resolen zu erlangen. Den größten Teil unserer Versuche führten wir mit dem schon lange bekannten p-Kresoldialkohol[5]) aus.

Diese Verbindung spaltet beim Erhitzen Wasser und Formaldehyd ab und liefert ein helles, hartes, nicht öllösliches Harz. Wir verfolgten zunächst die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd quantitativ in der Weise, daß wir eine eingewogene Menge des Dialkohols im Ölbad erhitzten, einerseits den Gewichtsverlust bestimmten, andererseits die Menge des Formaldehyds durch Auffangen in Wasser und jodometrische Titration ermittelten. Die Differenz ergab uns dann den Wasserwert. Es zeigte sich, daß eine Abspaltungsreaktion schon beim Erhitzen auf Temperaturen eintritt, die knapp über dem Schmelzpunkt liegen. Bei diesen Temperaturen wird aber, wie unsere Bestimmungen zeigen, vorwiegend Wasser abgespalten. Erst bei höheren Temperaturen nimmt die Menge des abgespaltenen Formaldehyds zu. Besonders deutlich tritt diese stufenweise Reaktion beim p-Cyclohexyl-phenoldialkohol in Erscheinung. Auf Grund unserer Versuche können wir folgendes feststellen:

Die Menge des abgespaltenen Wassers beträgt bei allen von uns untersuchten Phenoldialkoholen ungefähr ein Mol, Formaldehyd wird in weit geringerer Menge frei.

Um eine Gewähr zu haben, daß die ermittelten Werte verläßlich sind, suchten wir nach einer neuen Methode zur

Bestimmung des Wassers und des Formaldehyds. Auf Vorschlag des Einen von uns (F. Hanus) führten wir eine größere Zahl von Bestimmungen nach folgender Methode aus. Die Verharzung wurde im Platinschiffchen in einer Mikro-analysenapparatur vorgenommen, die abgespaltenen Produkte mit dem Sauerstoffstrom durch den Ofen geleitet und die Verbrennungsprodukte wie üblich bestimmt. Zur Erwärmung des Schiffchens mit der zu untersuchenden Substanz wurde über das Rohr als Heizquelle der Preglsche[8]) Trockenblock gezogen, der auch, wie wir durch Versuche feststellten, eine hinreichend genaue Messung der Temperatur gestattet. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate bestätigen die früher gewonnenen.

Aus der Tatsache, daß beim Härtungsvorgang zunächst vorwiegend Wasser, dann Formaldehyd abgespalten wird, kann geschlossen werden, daß bei diesem Prozeß Kondensationsreaktionen vor sich gehen. Die Abspaltung von Wasser muß wohl durch Verätherungsreaktionen bewirkt sein. Diese erfolgen aber wahrscheinlich ohne Beteiligung der phenolischen Hydroxylgruppe, denn der p-Toluolsulfonsäureester des p-Kresoldialkohols (mit veresterter, phenolischer Hydroxylgruppe) spaltet ebenfalls bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt liegen, glatt ein Molekül Wasser ab, eine Abspaltung von Formaldehyd findet aber in diesem Falle nur in geringer Menge statt. Die Wasserabspaltung muß zu Ketten führen, in welchen die einzelnen Glieder durch aus den Methylolgruppen gebildete Ätherbrücken verknüpft sind. Diese Annahme ließ sich auch experimentell bestätigen.

Von einem durch 2-stündiges Erhitzen von p-Kresoldialkohol auf 140° dargestellten Harz wurden durch Schütteln der Lösung des Harzes in Benzol mit verd. Natronlauge die alkalilöslichen Anteile abgetrennt. Durch Verseifung mit Bromwasserstoffsäure liefert der alkalilösliche Harzanteil (etwa 20% des Rohproduktes) das schon bekannte 1-Oxy-2^1,6^1-dibrom-2,4,6-trimethyl-benzol[5]). Aus dem alkaliunlöslichen Teil konnte auf dem gleichen Wege nur eine geringe Menge dieses Bromkörpers erhalten werden. Das Dibromid entsteht in einer Menge, die die Annahme ausschließt, daß es von unverändertem, im alkalilöslichen Harz-

[8]) Fr. Pregl, Die quantit. org. Mikroanalyse, Berlin 1935, 119.

anteil noch vorhandenem p-Kresoldialkohol stammt. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen aus dem alkalilöslichen Harzanteil den Dialkohol zu isolieren. Die beiden Produkte unterscheiden sich auch charakteristisch durch die Eisenchloridreaktion. Der p-Kresoldialkohol gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, der alkalilösliche Harzanteil eine rein violette. Der Nachweis der Bildung des Dibromides beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure rechtfertigt wohl die Annahme, daß in dem bei mäßigen Temperaturen vorwiegend durch Wasserabspaltung gebildeten Harz Verbindungen enthalten sind, die aus durch Äther-sauerstoffatome verknüpften p-Kresolresten (VI) bestehen.

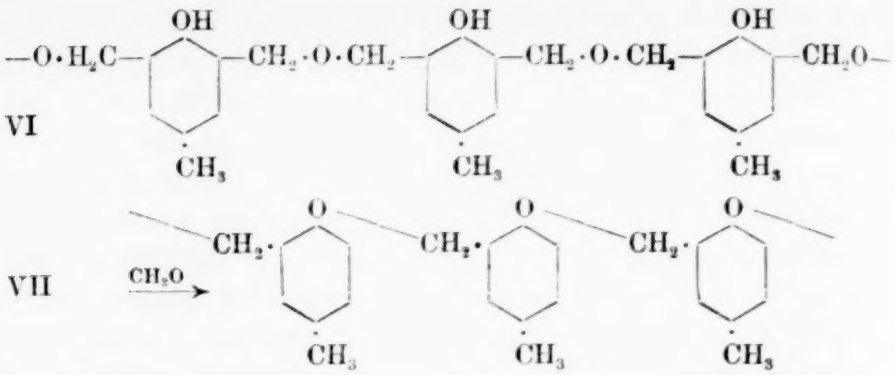
Die zweite Stufe der Härtungsreaktion, die mit der Abspaltung von Formaldehyd verbunden ist, könnte unter Bildung von Methylenbrücken vor sich gehen. Diese Annahme würde der Auffassung mancher Autoren[9]) über den Bau gewisser Phenoplaste entsprechen.

Nach diesem Reaktionsschema müßte bei Entstehung sehr hochmolekularer Stoffe pro Mol Dialkohol fast ein Mol Formaldehyd abgespalten werden. Dies trifft aber, wie unsere Versuche zeigen, nicht zu, denn im Höchstfalle werden 0,6—0,7 Mol Formaldehyd frei.

Da die Abspaltung von Formaldehyd, wie wir am Beispiel des p-Toluolsulfonsäureesters des p-Kresoldialkohols nachgewiesen haben, nur eintritt, wenn die phenolische Hydroxylgruppe frei ist, ist anzunehmen, daß diese Reaktion unter Beteiligung des phenolischen Hydroxyls erfolgt. Sie könnte in der Weise vor sich gehen, daß nach dem unten gezeichneten Reaktionsschema unter Abspaltung von Formaldehyd Ätherbrücken (VII) aus dem phenolischen Hydroxyl entstehen. Ein Nachweis dieser ist uns aber nicht gelungen. Ein bei höherer Temperatur gewonnenes Harz wird zwar durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure verändert, es färbt sich dunkel, krystallisierte Reaktionsprodukte konnten wir aber nicht fassen.

Auch nach dem folgenden angeschriebenem Reaktionsschema müßte bei Bildung hochmolekularer Stoffe pro Mol Dialkohol

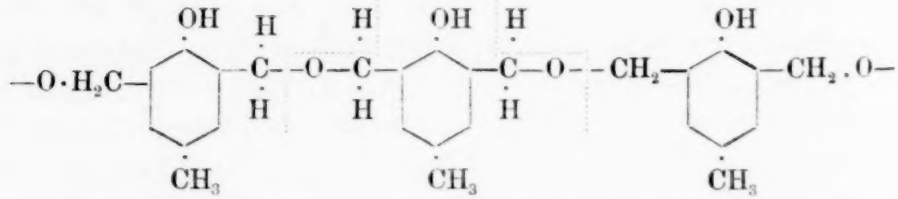
[9]) K. H. Mayer u. H. Mark, Der Aufbau der hochmolekularen org. Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 75.



ein Mol Formaldehyd abgespalten werden. Dies trifft aber, wie wir schon erwähnten, nicht zu. Es ist demnach anzunehmen, daß beim Härtungsprozeß auch noch andere Reaktionen vor sich gehen. Bei der Verfolgung des Härtungsvorganges beim Hydrochinon-monomethyläther-dialkohol konnten wir ein Reaktionsprodukt fassen, dessen Entstehung die Abspaltung von weniger als einem Mol Formaldehyd erklärlich macht. Bei dieser Verbindung entstehen beim Verharzungsprozeß nicht nur Wasser und Formaldehyd, sondern auch der dem Dialkohol entsprechende Dialdehyd. Es handelt sich nicht etwa um einen Oxydationsvorgang durch den Luftstrom, denn auch im indifferenten Gasstrom wie im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom findet die Dialdehydabspaltung in gleicher Weise statt.

Auch andere Dialkohole, wie der p-Kresoldialkohol, der p-Chlorphenoldialkohol, der p-Cyclohexyl-phenoldialkohol und wahrscheinlich auch der o-Kresoldialkohol verhalten sich ähnlich.

Da der Dialdehyd auch aus dem fertig dargestellten Resit durch Sublimieren erhalten werden kann, ist es möglich, daß er durch Spaltung (Krackung) schon gebildeter Ketten nach folgendem Schema entsteht:



Das Ergebnis unserer Versuche spricht für die Annahme, daß beim Härtungsvorgang vorwiegend Polykondensationsreaktionen eine Rolle spielen. Die Auffassung, daß in den

Resiten hochmolekulare Stoffe vorliegen, die aus durch Methylenbrücken verketteten Phenolresten bestehen, erscheint uns nicht sicher gestellt. Es kann sich auch um ätherartig gebaute Verbindungen handeln, in denen Phenolreste durch Sauerstoffbrücken (VII) verknüpft sind, die von phenolischen Hydroxylen stammen. Da die Bildung der Resite unter andern Bedingungen erfolgt als die der Novolake und Resole, ist ein Rückschluß aus der Konstitution dieser verhältnismäßig einfach gebauten Produkte auf den Bau der Resite durchaus nicht zwingend.

Kondensierte Ringsysteme können am Aufbau der Resite kaum beteiligt sein. Wir schließen dies aus der Tatsache, daß der Abbau eines aus p-Kresoldialkohol gebildeten Resites mit Salpetersäure reichliche Mengen Pikrinsäure, die Kalischmelze in guter Ausbeute Phenol und Kresol ergeben. Diese Befunde lassen sich besser mit einer kettenförmigen Struktur in Einklang bringen. Bei Vorhandensein kondensierter Ringe müßten beim Abbau mit konz. Salpetersäure wohl auch Benzolpolycarbonsäuren entstehen.

Wir beabsichtigen, die Ergebnisse unserer Versuche durch Studium der Härtungsreaktionen anderer Phenolalkohole zu prüfen.

Der Beckacite-Kunstharzfabrik Wien-Hamburg, die uns die Durchführung vorliegender Arbeit durch zur Verfügungstellung von Mitteln ermöglichte, sprechen wir den herzlichsten Dank aus.

Beschreibung der Versuche

Bis-(-4,5¹-dioxy-3,5-dimethyl-phenyl-)-methan (IV, x = – CH_3)

a) Darstellung aus o-Kresol nach F. S. Granger[4])

Eine Mischung von 1 Mol o-Kresol, 2 Mol Formaldehyd (40%-ige wäßrige Lösung) und 1 Mol Natronlauge (10%-ige wäßrige Lösung) läßt man 8—10 Tage stehen und säuert dann mit verd. Salzsäure unter Kühlung mit Eiswasser an. Aus dem Rohprodukt erhält man durch Extraktion mit Äther ein Produkt, das vorwiegend aus dem bekannten o-Kresoldialkohol besteht. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform wird der Dialkohol leicht in reinem Zustande gewonnen. Aus

der Chloroformmutterlauge erhält man beim Eindampfen eine geringe Menge der Verbindung (IV, x = $\cdot CH_3$), die durch häufiges Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt werden kann. Gelbliche Nadeln, Schmp. 155°.

Durch Verringerung der Formaldehydmenge läßt sich nach folgendem Ansatz der Diphenylmethankörper in guter Ausbeute darstellen: eine Mischung aus 1 Mol o-Kresol, 1 Mol Formaldehyd (40-ige wäßrige Lösung) und einer Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 380 ccm Wasser erwärmt man 4 Tage auf 40—50°. Durch Ansäuern mit verd. Essigsäure scheidet sich ein braun gefärbter, öliger Körper ab. Zur Reinigung schüttelt man das Öl mit Wasser aus, worauf es nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Wasser und Toluol wird die Diphenylmethanverbindung analysenrein erhalten.

4,310 mg Subst.: 11,17 mg CO_2, 2,57 mg H_2O.

$C_{17}H_{20}O_4$ Ber. C 70,80 H 6,99 Gef. C 70,68 H 6,67

Die Verbindung ist in wäßriger Natronlauge mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit himbeerroter Farbe löslich.

b) Darstellung aus 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylmethan (V, x = $\cdot CH_3$)

Reaktionsansatz: 2,3 g 2-Kernphenol, 1,5 g 40%-ige Formaldehydlösung, 10 g 10%-ige wäßrige Natronlauge. Reaktionsdauer: 48 Stunden. Der durch Ansäuern abgeschiedene, schon krystallisierte Körper wird durch Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt. Der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Verbindung liegen bei 155°.

c) Darstellung aus o-Kresoldialkohol (III, x = $\cdot CH_3$)

Reaktionsansatz: 3,4 g o-Kresoldialkohol, 1,5 g 40%-ige wäßrige Formaldehydlösung, 10 g 10%-ige wäßrige Natronlauge. Reaktionsdauer: 10 Tage, Reaktionstemperatur: 40—50°. Gegen Ende der Reaktion nimmt die Lösung die charakteristische rote Farbe an. Man scheidet das Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit verd. Salzsäure ab und reinigt das schon krystallisierte Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus Toluol.

Tetra-acetylverbindung von IV ($x = \cdot CH_3$)

Man erhitzt 1 g der oben beschriebenen Verbindung mit 2,5 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde am siedenden Wasserbad. Die durch Schütteln mit Sodalösung abgeschiedene Acetylverbindung erstarrt nach kurzer Zeit. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus Ligroin um. Weiße Nadeln, Schmp. 77°.

4,488 mg Subst.: 10,83 mg CO_2, 2,46 mg H_2O.

$C_{25}H_{28}O_8$ Ber. C 65,76 H 6,18 Gef. C 65,81 H 6,13

Die Identität der nach a), b) und c) dargestellten Verbindungen wurde auch durch die Eigenschaften der Acetylverbindungen erwiesen.

Bis-(-3-Chlor-4,5¹-dioxy-5-methyl-phenyl-)-methan (IV, $x = \cdot Cl$)

Auf p-Stellung der Methylenbrücke zu den phenolischen Hydroxylen wurde geschlossen auf Grund der Ergebnisse der analogen Versuchsreihe mit o-Kresol, sie ist aber nicht sichergestellt.

a) Darstellung über 2-Chlor-6-oxymethyl-phenol (II, $x = \cdot Cl$)

Der o-Chlor-phenol-monoalkohol wurde durch Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd nach folgendem Ansatz gewonnen: 12,8 g o-Chlorphenol, 40 g 10%-ige wäßrige Natronlauge, 17 g 40%-ige wäßrige Formaldehydlösung (Überschuß!). Dauer des Versuches: 24 Stunden bei 30—40°, 3—4 Tage (bis zum Eintritt einer hellroten Färbung) bei Zimmertemperatur. Man säuert mit verd. Essigsäure an und wäscht das abgeschiedene Öl mit Wasser. Das Rohprodukt wurde nach dem Erstarren zunächst aus Benzol, dann abwechselnd aus Aceton und Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 115° (unkorr.). Die Lösungsfarbe der Verbindung in wäßriger Natronlauge ist schwach hellgelb. Die auf die beschriebene Art dargestellte Substanz ist identisch mit der von Reissert und Crämer[10]) über das o-Mercaptan des Benzylalkohols gewonnenen Verbindung.

4,569 mg Subst.: 8,83 mg CO_2, 1,82 mg H_2O.

$C_7H_7O_2Cl$ Ber. C 52,99 H 4,45 Gef. C 52,71 H 4,46

[10]) A. Reissert u. K. Crämer, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2565 (1928).

Zur Überführung des Monoalkohols (II, x = Cl) in den Diphenylmenthankörper (IV, x = Cl) wurde er neuerlich in alkalischer Lösung mit Formaldehyd behandelt. Man läßt eine Mischung von molekularen Mengen des o-Chlorphenol-monoalkohols mit 10%-iger wäßriger Natronlauge und 40%-iger Formaldehydlösung zunächst 24 Stunden bei 30—40° stehen, dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur bis zum Eintritt einer tiefroten Färbung. Das durch Ansäuern gewonnene Reaktionsprodukt wurde durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Wasser und Toluol gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 141°.

4,398 mg Subst.: 8,68 mg CO_2, 1,69 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_4Cl_2$ Ber. C 54,71 H 4,28 Gef. C 53,82 H 4,30

In konz. Schwefelsäure ist die neue Verbindung mit violettroter Farbe löslich.

b) Läßt man die Reaktion nach Beispiel a), das zur Darstellung des o-Chlorphenol-monoalkohols führt, statt 4—5 Tage 14 Tage lang laufen, so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt auch das Diphenylmethanderivat (IV, x = Cl) isolieren. Der durch Ansäuern mit verd. Essigsäure abgeschiedene, zunächst ölige Körper wurde wie früher beschrieben aufgearbeitet und nach dem Erstarren durch häufiges Umkrystallisieren gereinigt. Weiße Nadeln, Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Substanz liegen bei 140°.

5,043 mg Subst.: 4,27 mg AgCl.

$C_{15}H_{14}O_4Cl_2$ Ber. Cl 21,56 Gef. Cl 20,95

c) Darstellung über das 3,3′-Dichlor-4,4′-dioxy-diphenylmethan (V, x = Cl)

Der Ausgangsstoff, das Dichlor-dioxy-diphenylmethan (V, x = Cl) wurde durch saure Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd gewonnen. Man läßt eine Mischung von 20 g o-Chlorphenol mit 6 g 40%-iger Formaldehydlösung und 4 g konz. Salzsäure 14 Tage unter zeitweisem Erwärmen auf 30—40° stehen. Die zähe, braungelb gefärbte Reaktionsmasse wird zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und dann zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen o-Chlorphenols einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Destillationsrückstand enthält neben einem harzigen Bodenkörper weiße Krystalle, die die gesuchte Diphenylmethanverbindung sind. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Schmp. 103°.

4,418 mg Subst.: 9,43 mg CO_2, 1,49 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O_2Cl_2$ Ber. C 57,99 H 3,74 Gef. C 58,21 H 3,77

Zur Gewinnung der Diphenyl-methan-dialkohol-verbindung (IV, x = Cl) läßt man eine Mischung von 0,3 g des oben beschriebenen Diphenylmethankörpers (V, x = Cl) mit 0,2 g 40%-iger Formaldehydlösung und 1 g 5%-iger wäßriger Natronlauge 4 Tage bei 30—40° stehen. Die Aufarbeitung des dunkelrot gefärbten Reaktionsproduktes erfolgt wie früher beschrieben. Zur Reinigung krystallisiert man aus Toluol um. Weiße Nadeln, Schmp. 140°.

4,521 mg Subst.: 9,13 mg CO_2, 1,66 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_4Cl_2$ Ber. C 54,71 H 4,28 Gef. C 55,08 H 4,11

$1,2^1,6^1$-Trioxy-2,6-dimethyl-4-cyclohexyl-benzol
(mit H. Hönel-Beckacite-Kunstharzfabrik Wien)

Reaktionsansatz: 1 Mol p-Cyclohexyl-phenol, 2 Mol Formaldehyd (40%-ige Lösung), 1 Mol wäßrige Natronlauge (10%-ig). Reaktionsdauer: 3-tägiges Stehen bei Zimmertemperatur. Durch Neutralisieren mit verd. Salzsäure fällt das Kondensationsprodukt als weiße, krystalline Masse aus. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol. Weiße Nadeln, Schmp. 106—107°.

4,053 mg Subst.: 10,54 mg CO_2, 3,04 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_3$ Ber. C 71,14 H 8,53 Gef. C 70,92 H 8,39

Der p-Toluolsulfon-säureester des p-Cyclohexylphenol-dialkohols wurde nach den Angaben von Ullmann und Brittner[4]) dargestellt. Aus Benzol weiße Nadeln, Schmp. 162—162,5°.

3,831 mg Subst.: 9,06 mg CO_2, 2,26 mg H_2O.

$C_{21}H_{26}O_5S$ Ber. C 64,57 H 6,71 Gef. C 64,50 H 6,60

$1,2^1,6^1$-Trioxy-2,6-dimethyl-4-phenyl-benzol
(mit H. Hönel)

Ansatz und Aufarbeitung erfolgt wie beim vorstehend beschriebenen Versuch. Zur Reinigung krystallisiert man abwechselnd aus Benzol und einem Essigester–Petroläther-Gemisch um. Weiße, prismatische Nadeln, Schmelzp. 110—111,5° nach vorherigem Sintern bei 108°.

3,719 mg Subst.: 9,97 mg CO_2, 2,05 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_3$ Ber. C 73,01 H 6,13 Gef. C 73,12 H 6,17

1,2¹,6¹-Trioxy-4-tert.-amyl-2,6-dimethyl-benzol

Ansatz und Aufarbeitung wie oben. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus der 500-fachen Menge tiefsiedenden Petroläther um. Weiße Nadeln oder Plättchen, Schmelzpunkt 48°.

3,984 mg Subst.: 10,13 mg CO_2, 3,24 mg H_2O.

$C_{13}H_{20}O_3$ Ber. C 69,59 H 8,99 Gef. 69,38 H 9,10

Abspaltungsversuche (Härtungsprozeß)

Nachstehend bringen wir einen Auszug unserer Bestimmungen der beim Erhitzen von Phenol-dialkoholen (Härtungsvorgang) abgespaltenen Mengen von Formaldehyd und Wasser. Die Werte, die bei der Bestimmung bei höheren Temperaturen erhalten werden, sind etwas höher als die für 1 Mol Wasser berechneten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen Temperaturen außer Formaldehyd und Wasser auch schon geringe Mengen von Phenol-dialdehyden abgespalten werden. Makroanalytisch (Bestimmung des Gewichtsverlustes, titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds) ist die Ermittlung des Wassers in den meisten Fällen schwer durchführbar, da beim Härtungsvorgang starkes Schäumen eintritt.

1. p-Kresoldialkohol

a) Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH_2O	Mol CH_2O
1,5938 g	180°	181,9	0,64

b) Mikroanalytisch (Versuchsdauer 1 Stunde)

Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
18,822 mg	150°	2,74	3,10	**0,55**	**0,99**
23,914 mg	180°	4,21	4,64	**0,67**	**1,13**

2. p-Cyclohexylphenoldialkohol

Mikroanalytisch, stufenweise Abspaltung, Versuchsdauer pro Stufe ½ Stunde

Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
19,878 mg	130°	0,11	1,41	**0,03**	**0,90**
	150°	0,06	0,09	0,016	0,04
	170°	0,35	0,26	0,095	0,08
	195°	1,16	0,71	**0,314**	**0.15**
	Summe:	1,68	2,47	0,455	1,17

3. p-Chlorphenoldialkohol

Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH_2O	Mol CH_2O
1,233 g	160°	37,4	**0,19**
1,384 g	180°	41,9	**0,19**
1,062 g	210°	32,9	**0,195**

4. Dialkohol des Hydrochinonmonomethyläthers

Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH_2O	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
0,5487 g	132°	14,90	63,3	**0,17**	**1,20**
0,5010 g	160°	14,95		**0,18**	

5. Toluolsulfonsäureester des p-Kresoldialkohols

Bis 200° wird weder Wasser noch Formaldehyd abgespalten.

a) Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH_2O	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
1,0146 g	235°	—	75,80	—	**1,34**

b) Mikroanalytisch (Versuchsdauer 1 Stunde)

Einw.	Temp.	mg CO_2	mg H_2O	Mol CH_2O	Mol H_2O
54,000 mg	204°	0,36	3,38	**0,05**	**1,07**
29,300 mg	214°	0,48	2,05	**0,12**	**1,13**

Hydrochinon-monomethyl-äther-2,6-dialdehyd

Dieser Dialdehyd wurde durch Oxydation des p-Toluolsulfonsäureesters des Hydrochinon-monomethyl-äther-dialkohols analog den Angaben zur Darstellung des Oxyuvitinaldehyds von F. Ullmann und K. Brittner[4]) gewonnen.

Der auf dem üblichen Wege dargestellte Ester krystallisiert in gelblichen Nadeln, die bei 134° schmelzen.

3,867 mg Subst.: 8,01 mg CO_2, 1,83 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_6S$	Ber.	C 56,77	H 5,36
	Gef.	„ 56,50	„ 5,30

Zur Überführung in den Ester des Dialdehyds wurde der Toluolsulfonsäureester in siedender Lösung in Eisessig mit Natriumbichromat oxydiert. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsprodukt in weißen Nadeln ab. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 121,5°.

3,702 mg Subst.: 7,82 mg CO_2, 1,36 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_6S$	Ber.	C 57,47	H 4,22
	Gef.	„ 57,61	„ 4,11

Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde auf dem üblichen Wege das Dioxim dargestellt. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 158°.

4,473 mg Subst.: 8,65 mg CO_2, 1,73 mg H_2O. — 4,535 mg Subst.: 0,310 ccm N (13°, 730 mm).

$C_{16}H_{16}O_6N_2S$	Ber.	C 52,73	H 4,42	N 7,69
	Gef.	„ 52,74	„ 4,33	„ 7,84

Der 2,6-Dialdehyd des Hydrochinon-monomethyl-äthers wurde durch Verseifung seines p-Toluolsulfonsäureesters mit der 3-fachen Menge konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gewonnen. Zur Abscheidung verdünnt man mit Eiswasser und reinigt die in gelbbraunen Plättchen abgeschiedene Substanz durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder durch Sublimieren i. V. im Kohlendioxydstrom. Schmp. 138°.

3,854 mg Subst.: 8,47 mg CO_2, 1,53 mg H_2O.

$C_9H_8O_4$	Ber.	C 59,98	H 4,48
	Gef.	„ 59,94	„ 4,44

Das auf die übliche Weise dargestellte Dioxim krystallisiert aus Wasser in schwach braungelben Nadeln. Schmp. 190°.

5,826 mg Subst.: 0,685 ccm N (14°, 728 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$	Ber.	N 13,33	Gef. N 13,39

Darstellung des Hydrochinon-monomethyl-äther-2,6-dialdehyds durch Verharzen des Hydrochinon-monomethyl-äther-dialkohols

Der Dialkohol wird im Schiffchen im Sublimationsrohr (CO_2-Strom) allmählich auf 160° erhitzt. Schon bei 140° beginnt die Abspaltung des Dialdehyds, die Hauptmenge geht bei 145—160° über und schlägt sich an den kalten Stellen des Rohres in gelben Nadeln nieder. Man reinigt durch Umfällen aus alkalischer Lösung und durch Sublimieren i. V. im Kohlendioxydstrom. Gelbe Nadeln, Schmp. 137,5°. Der Mischschmelzpunkt mit der nach oben angegebener Vorschrift dargestellten Substanz liegt bei der gleichen Temperatur. Ausbeute gering.

Die neue Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schon in der Kälte mit gelber Farbe löslich; wäßrige Natronlauge löst mit orangegelber Farbe, Eisenchlorid färbt die Lösung in Wasser olivgrün.

3,901 mg Subst.: 8,59 mg CO_2, 1,52 mg H_2O.

$C_9H_8O_4$	Ber.	C 59,98	H 4,48
	Gef.	„ 60,06	„ 4,36

Das Dioxim erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem früher dargestellten identisch.

5,537 mg Subst.: 0,637 ccm N (11°, 730 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$	Ber.	N 13,33	Gef. N 13,28

Oxyuvitin-aldehyd als Nebenprodukt der Verharzung des p-Kresoldialkohols

Auf die gleiche Weise wie bei der Verharzung des Hydrochinon-monomethyl-äther-dialkohols läßt sich aus dem p-Kresoldialkohol der Oxyuvitin-aldehyd gewinnen. Das Sublimationsprodukt ist aber schwer zu reinigen. Am besten erhält man es durch Sublimation i. V. im Kohlendioxydstrom rein. Ausbeute gering. Nach mehrmaligem Sublimieren bildet die Substanz gelblich-weiße Nadeln, die bei 126° schmelzen. Sie weisen die gleichen Eigenschaften auf wie der zum Vergleich nach der Vorschrift von Ullmann und Brittner[4]) durch Oxydation des p-Toluolsulfonsäureesters des p-Kresoldialkohols dargestellte Oxyuvitin-aldehyd mit dem Schmp. 131°. Unser Präparat färbt ebenso wie der Oxyuvitin-aldehyd in schwach essigsaurer Lösung Schafwolle gelb und löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate liegt bei 128°.

4,619 mg Subst.: 11,07 mg CO_2, 1,98 mg H_2O.

$C_9H_8O_3$	Ber.	C 65,83	H 4,92
	Gef.	„ 65,36	„ 4,80

Der Oxyuvitin-aldehyd entsteht in der gleichen Ausbeute auch bei der Verharzung des p-Kresoldialkohols im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom.

p-Cyclohexyl-phenol-2,6-dialdehyd

Der Dialdehyd wurde zunächst analog der Vorschrift von Ullmann und Brittner[4]) aus dem p-Toluolsulfonsäureester des p-Cyclohexylphenoldialkohols durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig dargestellt.

Der erhaltene p-Toluolsulfonsäureester des Dialdehyds krystallisiert aus Wasser in weißen Plättchen. Schmp. 133°.

4,528 mg Subst.: 10,84 mg CO_2, 2,31 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_5S$	Ber.	C 65,25	H 5,74
	Gef.	„ 65,29	„ 5,71

Zur Gewinnung des Dialdehyds wurde der Ester bei Zimmertemperatur mit konz. Schwefelsäure verseift. Zur Reinigung krystallisiert man die neue Verbindung aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Plättchen, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure zitronengelb löslich. Schmp. 113°. Schafwolle wird in essigsaurer Lösung gelb gefärbt.

4,795 mg Subst.: 12,65 mg CO_2, 2,93 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}O_3$	Ber.	C 72,37	H 6,95
	Gef.	„ 71,95	„ 6,84

Beim Verharzen des p-Cyclohexyl-phenol-dialkohols durch allmähliches Erhitzen auf etwa 200° erhält man ein gelbes krystallines Sublimat, das alle Eigenschaften des oben beschriebenen Dialdehyds aufweist. Man reinigt es durch Sublimieren i. V. Ausbeute gering.

p-Chlorphenol-2,6-dialdehyd

Auch diese in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung wurde durch Oxydation des p-Toluolsulfosäureesters des p-Chlorphenoldialkohols und nachfolgende Verseifung gewonnen.

Der p-Toluolsulfosäureester des p-Chlorphenoldialkohols krystallisiert aus Toluol in weißen Plättchen, die bei 151° schmelzen.

4,429 mg Subst.: 8,64 mg CO_2, 1,75 mg H_2O.

$C_{15}H_{13}O_5ClS$	Ber.	C 52,54	H 4,41
	Gef.	„ 53,20	„ 4,43

Zur Oxydation fügt man zu einer siedenden Lösung von 3 g des Esters in 15 g Eisessig 2,7 g gepulvertes Natriumbichromat in kleinen Anteilen zu. Das beim Erkalten abgeschiedene Produkt krystallisiert man aus verd. Alkohol um. Gelbliche Nadeln, Schmp. 123°.

4,797 mg Subst.: 9,33 mg CO_2, 1,33 mg H_2O.

$C_{15}H_{11}O_5ClS$	Ber.	C 53,17	H 3,27
	Gef.	„ 53,05	„ 3,10

Durch Verseifung des Oxydationsproduktes mit kalter, konz. Schwefelsäure erhält man den p-Chlorphenol-2,6-dialdehyd. Die neue Verbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in gelben Nadeln. Sie kann auch durch Sublimation i. V. gereinigt werden. In verd. Natronlauge ist sie mit intensiv gelber Farbe löslich, Schafwolle wird in schwach saurer Lösung gelb gefärbt. Schmp. 126°.

3,767 mg Subst.: 7,21 mg CO_2, 0,84 mg H_2O. — 5,947 mg Subst.: 4,58 mg AgCl.

$C_8H_5O_3Cl$	Ber.	C 52,03	H 2,73	Cl 19,22
	Gef.	„ 52,20	„ 2,50	„ 19,05

Das auf die übliche Weise dargestellte Dioxim krystallisiert aus verd. Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmp. 203—204°.

5,135 mg Subst.: 0,563 ccm N (13°, 739 mm).

$C_8H_7O_3N_2Cl$	Ber. N 13,06	Gef. N 12,67

Beim Verharzen des p-Chlorphenol-dialkohols durch allmähliches Erhitzen auf 180° erhält man eine geringe Menge eines gelben, krystallinen Sublimates, das nach Reinigung durch mehrmaliges Sublimieren im CO_2-Strom i. V. alle Eigenschaften des oben beschriebenen Dialdehyds aufweist.

Verseifung des alkalilöslichen Teiles eines aus p-Kresoldialkohol durch Erwärmen auf 140° dargestellten Harzes

Eine Lösung von 12 g des oben bezeichneten Harzes in 80 ccm Benzol wurde 1 Stunde mit 200 ccm 3%-iger wäßriger Natronlauge geschüttelt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Essigsäure erhält man ein weißes, körniges Produkt, das nach Trocknen i. V. bei Zimmertemperatur über konz. Schwefelsäure bei etwa 70° schmilzt. Ausbeute 2,5 g. Die alkoholische Lösung der Substanz färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett.

1,2 g des alkalilöslichen Harzanteiles wurde in 10 g siedendem Eisessig gelöst und in die erkaltete Lösung bis zur Sättigung Bromwasserstoff eingeleitet. Man läßt einige Stunden stehen und verdünnt dann mit Wasser. Die i. V. bei Zimmertemperatur getrocknete weiße Fällung extrahiert man mit Ligroin. Das beim freiwilligen Eindunsten des Lösungsmittels erhaltene krystalline Produkt wird durch mehrmaliges Sublimieren i. V.

im CO_2-Strom gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 114°. Ausbeute 0,3 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach K. Auwers aus p-Kresoldialkohol dargestellten Dibromid liegt ebenfalls bei 114°.

Der alkaliunlösliche Harzanteil gibt, unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Bromwasserstoffsäure behandelt, nur eine geringe Menge des Dibromides.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. Franz Hanus und chem. Erich Fuchs ausgeführt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

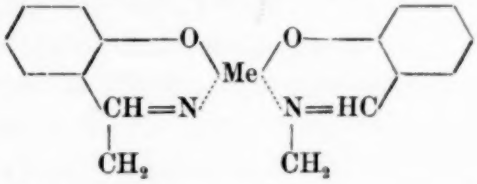
Gegenseitiger Austausch von Metallen in inneren Komplexsalzen

Von **P. Pfeiffer, H. Thielert** und **H. Glaser**

(Eingegangen am 3. Februar 1939)

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Mitteilung von A. Treibs[1]) über das Vorkommen von Vanadinkomplexsalzen der Porphyrine in Erdölen, bituminösen Schiefern usw. angeregt[2]). A. Treibs vermutet mit Recht, daß diese Vanadinkomplexsalze sekundär durch Verdrängung von Eisen oder Magnesium durch Vanadin entstanden sind.

Es lag nun für uns nahe, die im Bonner Chemischen Institut eingehend untersuchten, recht einfach gebauten inneren Komplexsalze der allgemeinen Formel I dahin zu prüfen, ob

I 

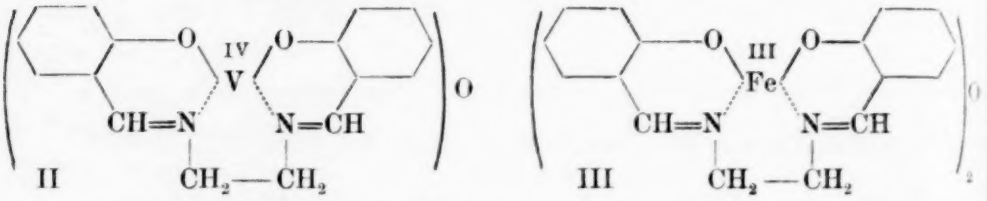
sich in ihnen die Metallatome leicht gegeneinander austauschen lassen und ob sich bei solchen Austauschreaktionen Gesetzmäßigkeiten ergeben.

Die Versuche wurden mit den Komplexsalzen des Kupfers, Nickels, Vanadins, Eisens, Zinks und Magnesiums durchgeführt. Die Metalle Cu, Ni, Zn und Mg lagen im zweiwertigen Zustand vor, so daß die Formeln ihrer Komplexsalze ohne weiteres auf das allgemeine Schema I bezogen werden können. Beim Vanadinkomplexsalz handelt es sich

[1]) A. Treibs u. D. Dinelli, Liebigs Ann. Chem. **517**, 172 (1935).

[2]) Vgl. hierzu einige vorläufige Angaben im Journ. prakt. Chem. [2] **149**, 228 (1937).

um eine Vanadyl-, bei dem Eisenkomplexsalz um eine Ferriverbindung, entsprechend den Formeln II und III.



II III

Bei den einzelnen Austauschversuchen wurde die Pyridinlösung eines Gemisches von Komplexsalz und Metallacetat (molekulares Verhältnis 1 : 2) zum schwachen Sieden erhitzt und dann durch fraktionierte Krystallisation aufgearbeitet[1]).

Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Am stabilsten ist das Kupferkomplexsalz. Kupfer läßt sich weder durch Nickel noch durch Vanadin, Eisen, Zink und Magnesium austauschen. Dagegen gelingt es außerordentlich leicht, diese Metalle aus ihren Komplexsalzen durch Kupfer zu verdrängen.

Weniger stabil ist das Nickelkomplexsalz. Durch Kupferacetat wird Nickel quantitativ aus seinem Komplex verdrängt. Auch Vanadylacetat (im Überschuß) wirkt auf den Nickelkomplex ein; doch ist die Ausbeute an Vanadylkomplexsalz nur rund 30% d. Th. Macht man den umgekehrten Versuch, läßt man also einen Überschuß von Nickelacetat auf den Vanadylkomplex einwirken, so findet ein fast quantitativer Umsatz zum Nickelkomplex statt. Von Eisen-, Zink- und Magnesiumacetat wird der Nickelkomplex überhaupt nicht angegriffen, während die Komplexsalze dieser drei Metalle mit Nickelacetat quantitativ in den Nickelkomplex übergehen.

Beim Vanadylkomplexsalz wird das Zentralatom quantitativ durch Nickel und Kupfer verdrängt, dagegen nicht durch Eisen, Magnesium und Zink. Umgekehrt vermag Vanadylacetat (im Überschuß) zwar nicht Kupfer aus dem Komplex herauszuholen, wohl aber zu 30% Nickel, viel weitgehender Eisen und fast quantitativ Zink und Magnesium.

---

[1]) Über die Konzentration der Lösungen und die Zusammensetzung der Metallacetate vgl. den Versuchsteil. Beim Arbeiten mit Ferroacetat erhält man stets — falls überhaupt Austausch stattfindet — durch den Einfluß des Luftsauerstoffs den Ferrikomplex.

Daß der Eisenkomplex weniger stabil als der Kupfer- und Nickelkomplex ist, folgt aus den obigen Angaben. Er ist etwa gleich stabil wie der Vanadylkomplex, aber dem Zink- und Magnesiumkomplex an Stabilität überlegen. Diese werden durch Ferriacetat (im Überschuß) fast quantitativ in den Ferrikomplex übergeführt, während sich der letztere als stabil gegen Zink- und Magnesiumacetat erweist.

Als nächstes Element in der Stabilitätsreihe folgt Zink, als letztes Magnesium. Zinkacetat verdrängt Magnesium quantitativ aus seinem Komplexsalz, während Magnesiumacetat den Zinkkomplex nicht angreift.

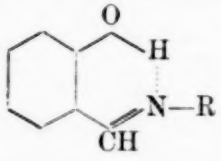
Wir sehen also, daß sich die untersuchten Metalle in bezug auf die relative Stabilität ihrer Komplexsalze in folgende Reihe einordnen lassen:

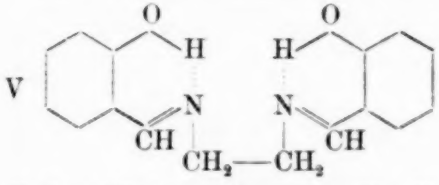
$$Cu \longrightarrow Ni \longrightarrow V, Fe \longrightarrow Zn \longrightarrow Mg.$$

Am stabilsten ist der Kupferkomplex gebaut, am wenigsten stabil der Magnesiumkomplex, indem sich bei unseren Versuchsbedingungen Kupfer überhaupt nicht durch ein anderes Metall austauschen läßt, während Magnesium durch alle übrigen Metalle aus seinem Komplex verdrängt wird. Zwischen diesen beiden Metallen bilden die übrigen eine eindeutige Übergangsreihe.

Die hier gefundene „Stabilitätsreihe" gilt naturgemäß nur für die von uns untersuchten Komplexsalze aus Schiffschen Basen; bei anderen Komplexsalzreihen kann sich die Reihenfolge der Metalle verschieben.

Vor kurzem erschien nun eine Arbeit von Tokoichi Tsumaki[1]), in der auf Grund spektrographischer Messungen gezeigt wird, daß die Schiffschen Basen aus Salicylaldehyd als innere Komplexsalze der Formel IV aufzufassen sind, so

IV 

V 

daß in ihnen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe die Rolle eines Metalles spielt. Wir haben daher die relative Stabilität

[1]) Bull. chem. Soc. Japan 1938.

des Wasserstoffkomplexsalzes (V) gegenüber unseren Metallkomplexsalzen (vgl. Formel I) näher untersucht. Zu diesem Zwecke haben wir einen Überschuß an Eisessig auf die Metallkomplexsalze und einen Überschuß an Metallacetaten auf die Schiffsche Base einwirken lassen, jedesmal in Pyridinlösung, unter den gleichen Bedingungen, die wir bei dem gegenseitigen Austausch der Metalle angewandt hatten.

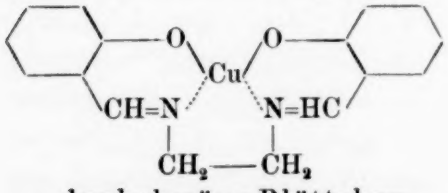
Wir fanden, daß die Komplexsalze des Cu, Ni, V und Fe kaum durch Eisessig angegriffen werden. Es ließen sich stets gegen 90% oder mehr an Metallkomplexsalz in reiner Form wiedergewinnen. Dagegen wurden die Komplexsalze des Zn und Mg durch Eisessig unter unseren Bedingungen fast völlig zersetzt. Es konnte aus den Reaktionsflüssigkeiten in guter Ausbeute Schiffsche Base isoliert werden.

Bei den umgekehrten Versuchen — Einwirkung der Metallacetate im Überschuß auf die Schiffsche Base — waren die Ausbeuten an Kupfer-, Nickel-, Vanadin- und Eisenkomplexsalz sehr gut. Zinkkomplexsalz entstand in einer Ausbeute von etwa 50%, Magnesiumkomplexsalz bildete sich überhaupt nicht.

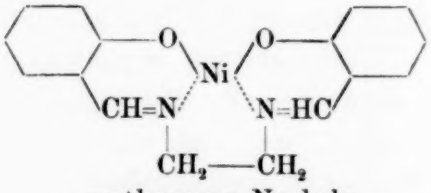
Wir müssen daher den Schluß ziehen, daß der Wasserstoff vor oder nach dem Metall Zink einzuordnen ist.

Versuchsteil

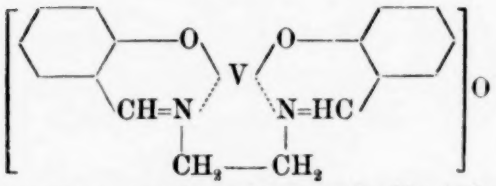
Unsere Austauschversuche wurden mit den folgenden sechs Komplexsalzen durchgeführt.



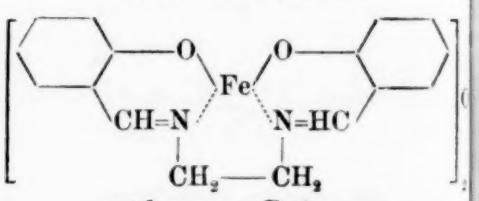
dunkelgrüne Blättchen



rotbraune Nadeln

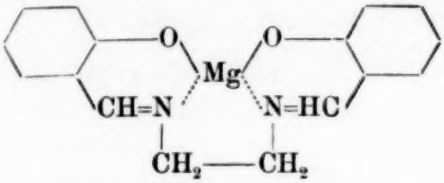


braune, seidenglänzende Nadeln, die 1 Mol. Pyridin enthalten[1])

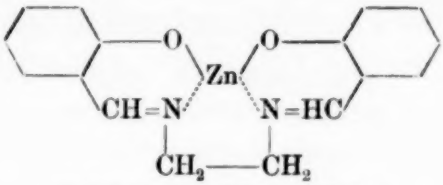


rotbraune Prismen

[1]) In pyridinfreiem Zustand grünes Pulver!



gelbliches Krystallpulver



schwach gelb gefärbte Nädelchen

Als Metallacetate kamen die folgenden zur Verwendung:

$Cu(O.CO.CH_3)_2$, $1\,H_2O$	$Ni(O.CO.CH_3)_2$, $4\,H_2O$
$VO(O.CO.CH_3)_2$, $2^1/_2\,H_2O$	$Fe(O.CO.CH_3)_2$, $4\,H_2O$
$Mg(O.CO.CH_3)_2$, $4\,H_2O$	$Zn(O.CO.CH_3)_2$, $2\,H_2O$

Stets wurde bei den Austauschreaktionen $^1/_{500}$ Mol Komplexsalz mit $^2/_{500}$ Molen des Acetats in 20 ccm Pyridin im Ölbad 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum ruhigen Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung heiß filtriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Durch schrittweises Verdunsten bzw. Abdampfen des Pyridins wurde nun eine Anzahl von Fraktionen gewonnen. Jede einzelne Fraktion wurde gewogen und auf Reinheit und Zusammensetzung geprüft. In einigen wenigen Fällen mußte das Krystallisat vor dem Wägen noch einmal umkrystallisiert werden. Die Natur des ausgeschiedenen Komplexsalzes ließ sich im allgemeinen auf Grund der Krystallgestalt und der Farbe leicht erkennen. Im Zweifelsfalle wurde eine Mikro-Metallbestimmung nach Feigl[1]) durchgeführt.

A. Verhalten des Kupferkomplexsalzes

1. Kupferkomplexsalz + Nickelacetat

$^1/_{500}$ Mol Komplexsalz (0,66 g) und $^2/_{500}$ Mole Nickelacetat (1,0 g) wurden in 20 ccm Pyridin im Ölbad 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde filtriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Es wurden insgesamt 0,65 g unverändertes Kupferkomplexsalz in Form dunkelgrüner Blättchen erhalten. Ein Umsatz hatte also nicht stattgefunden.

---

[1]) Fr. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.

2. Kupferkomplexsalz + Vanadylacetat

Der Versuch wurde mit 0,66 g Kupferkomplexsalz und 1,3 g Vanadylacetat ausgeführt. Das Kupferkomplexsalz wurde quantitativ zurückerhalten.

6,234 mg Subst.: 1,511 mg CuO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 19,39 Gef. Cu 19,34

3. Kupferkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,66 g Kupferkomplexsalz und 1 g Ferroacetat angewandt. Im wesentlichen wurde der Kupferkomplex zurückerhalten; es entstanden nur Spuren des Eisenkomplexsalzes.

4. Kupferkomplexsalz + Zinkacetat

Angewandt wurden 0,66 g Kupferkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat. Es fand überhaupt kein Umsatz statt. Insgesamt konnten aus der Reaktionsflüssigkeit 0,61 g Kupferkomplexsalz in reiner Form zurückerhalten werden.

5. Kupferkomplexsalz + Magnesiumacetat

Es wurden 0,66 g Kupferkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat zur Reaktion gebracht. Es entstand keine nachweisbare Menge von Magnesiumkomplexsalz. Insgesamt wurden 0,60 g reiner krystallisierter Kupferkomplex wiedergewonnen.

B. Verhalten des Nickelkomplexsalzes

1. Nickelkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,65 g Nickelkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat angewandt. Es fand eine quantitative Umsetzung des Nickelkomplexes zum Kupferkomplex statt.

2. Nickelkomplexsalz + Vanadylacetat

0,65 g Nickelkomplexsalz und 1,3 g Vanadylacetat wurden auf die übliche Art miteinander in Reaktion gebracht. Bei der fraktionierten Krystallisation des Reaktionsproduktes wurden 0,37 g Nickelkomplex zurückerhalten; außerdem konnten 0,20 g Vanadylkomplex[1]) isoliert werden. Der Umsatz betrug also etwa 30 %.

[1]) Enthält 1 Mol. Pyridin; ein Teil der Reaktionsmasse war verharzt.

3. Nickelkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,65 g Nickelkomplexsalz und 1 g Ferroacetat in Pyridinlösung miteinander erwärmt. Es konnten 0,64 g des ursprünglichen Komplexsalzes wieder isoliert werden. Es hatte also überhaupt kein Umsatz stattgefunden.

4. Nickelkomplexsalz + Zinkacetat

Es wurden 0,65 g Nickelkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat angewandt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 0,58 g Nickelkomplexsalz zurückerhalten. Zinkkomplexsalz ließ sich überhaupt nicht nachweisen.

5. Nickelkomplexsalz + Magnesiumacetat

0,65 g Nickelkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat wurden in Pyridin miteinander erwärmt. Es bildete sich keine nachweisbare Menge eines Magnesiumkomplexsalzes.

0,63 g Nickelkomplexsalz wurden wieder zurückerhalten.

C. Verhalten des Vanadylkomplexsalzes[1])

1. Vanadylkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat zur Reaktion gebracht. Bei der Aufbereitung konnten 0,65 g Kupferkomplexsalz in grünen Krystallen isoliert werden. Unverändertes Vanadylkomplexsalz war nicht mehr vorhanden. Zur Analyse wurden die grünen Krystalle aus Chloroform umkrystallisiert.

7,342 mg Subst.: 1,780 mg CuO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 19,36 Gef. Cu 19,35

2. Vanadylkomplexsalz + Nickelacetat

Zur Reaktion kamen 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 1,0 g Nickelacetat. Aus der Reaktionsflüssigkeit wurden 0,67 g reines Nickelkomplexsalz isoliert. Der Umsatz war quantitativ erfolgt.

3. Vanadylkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 1,0 g Ferroacetat angewandt. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnten 0,42 g

[1]) Pyridinfrei.

reines Eisenkomplexsalz und 0,05 g unverändertes Vanadylkomplexsalz isoliert werden. Außerdem wurde ein Gemisch beider Komplexsalze erhalten (0,3 g) mit etwa 15% Vanadylsalz. Es hatte also ein weitgehender Ersatz des Vanadins durch Eisen stattgefunden.

4. Vanadylkomplexsalz + Zinkacetat

Es wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat zur Reaktion gebracht. Ein Austausch der Metalle fand überhaupt nicht statt. 0,65 g Vanadylkomplexsalz konnten zurückerhalten werden.

5. Vanadylkomplexsalz + Magnesiumacetat

Angewandt wurden 0,67 g Vanadylkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat. Es erfolgte kein Umsatz; 0,66 g des Vanadylkomplexsalzes konnten wieder zurückgewonnen werden.

D. Verhalten des Eisenkomplexsalzes

1. Eisenkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,7 g Eisenkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat angewandt. Es erfolgte ein quantitativer Umsatz; 0,7 g grünes Kupferkomplexsalz konnten in reiner Form isoliert werden.

2. Eisenkomplexsalz + Nickelacetat

Beim Umsatz von 0,7 g Eisenkomplexsalz mit 1 g Nickelacetat wurden 0,62 g reines Nickelkomplexsalz erhalten; es konnte kein unverändertes Eisenkomplexsalz mehr nachgewiesen werden.

0,0856 g Subst.: 0,0200 g NiO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Ni$ Ber. Ni 18,08 Gef. Ni 18,36

3. Eisenkomplexsalz + Vanadylacetat

Es wurden 0,7 g Eisenkomplexsalz und 1,3 g Vanadylacetat miteinander umgesetzt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten 0,45 g reines Vanadylkomplexsalz[1]) isoliert werden. Außerdem wurde ein Gemisch beider Komplexsalze erhalten (0,25 g), welches 10—20% Vanadylkomplexsalz enthielt. Es hatte also ein weitgehender Umsatz stattgefunden.

[1]) Pyridinhaltig.

4. Eisenkomplexsalz + Zinkacetat

Als 0,7 g Eisenkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat zur Reaktion gebracht wurden, trat überhaupt kein Austausch ein. Es konnten 0,65 g Eisenkomplexsalz wieder unverändert zurückerhalten werden.

5. Eisenkomplexsalz + Magnesiumacetat

Es wurden 0,7 g Eisenkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat zur Reaktion gebracht. Es fand überhaupt kein Umsatz statt. 0,67 g unverändertes Vanadylsalz wurden zurückerhalten.

E. Verhalten des Zinkkomplexsalzes

1. Zinkkomplexsalz + Kupferacetat

Angewandt wurden 0,66 g Zinkkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat. Der Umsatz war quantitativ. Es konnten 0,66 g reines, grünes Kupferkomplexsalz isoliert werden.

2. Zinkkomplexsalz + Nickelacetat

Angewandt wurden 0,66 g Zinkkomplexsalz und 1,0 g Nickelacetat. Der Umsatz war fast quantitativ; aus dem Reaktionsgemisch wurden 0,64 g reines Nickelkomplexsalz isoliert.

3. Zinkkomplexsalz + Vanadylacetat

Aus dem Reaktionsgemisch von 0,66 g Zinkkomplexsalz und 1,3 g Vanadylacetat konnten 0,50 g reines Vanadylkomplexsalz[1]) isoliert werden. Es ließ sich kein unverändertes Zinksalz mehr nachweisen.

4. Zinkkomplexsalz + Ferroacetat

Beim Umsatz von 0,66 g Zinkkomplexsalz und 1 g Ferroacetat wurden 0,53 g reines Eisenkomplexsalz erhalten. Es ließ sich kein unverändertes Zinksalz mehr nachweisen.

5. Zinkkomplexsalz + Magnesiumacetat

Es wurden 0,66 g Zinkkomplexsalz und 0,9 g Magnesiumacetat zur Reaktion gebracht. Es konnten 0,51 g unverändertes Zinkkomplexsalz zurückerhalten werden; Magnesiumkomplexsalz ließ sich nicht nachweisen.

[1]) Pyridinhaltig.

Analyse des zurückerhaltenen Zinkkomplexsalzes

6,411 mg Subst. (4 Stunden lang getrocknet bei 145° zur Entfernung addierten Pyridins): 1,588 mg ZnO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Zn$ Ber. Zn 19,73 Gef. Zn 19,90

F. Verhalten des Magnesiumkomplexsalzes

1. Magnesiumkomplexsalz + Kupferacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 0,8 g Kupferacetat angewandt und 0,61 g reines, grünes Kupferkomplexsalz erhalten. Quantitativer Umsatz.

2. Magnesiumkomplexsalz und Nickelacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 1 g Nickelacetat angewandt und 0,57 g reines Nickelkomplexsalz erhalten. Unverändertes Magnesiumkomplexsalz konnte nicht mehr aufgefunden werden.

3. Magnesiumkomplexsalz + Vanadylacetat

Bei dem Umsatz von 0,6 g Magnesiumkomplexsalz mit 1,3 g Vanadylacetat entstanden 0,7 g Vanadylkomplexsalz [1]). Magnesiumkomplexsalz war nicht mehr nachweisbar.

4. Magnesiumkomplexsalz + Ferroacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 1 g Ferroacetat zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich 0,61 g reines, komplexes Eisensalz isolieren. Unverändertes Magnesiumsalz war nicht mehr nachzuweisen.

5. Magnesiumkomplexsalz + Zinkacetat

Es wurden 0,6 g Magnesiumkomplexsalz und 0,9 g Zinkacetat angewandt und 0,7 g Zinkkomplexsalz erhalten; Magnesiumkomplexsalz nicht mehr nachweisbar.

Analyse des Zinkkomplexsalzes

Vor der Analyse wurde das Zinksalz zur Entfernung des angelagerten Pyridins 4 Stunden lang im Vakuum bei 145° getrocknet.

7,628 mg Subst.: 1,892 mg ZnO.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Zn$ Ber. Zn 19,73 Gef. Zn 19,92

[1]) Pyridinhaltig.

G. Gegenseitiger Austausch von Wasserstoff und Metallen

Verhalten der Komplexsalze gegen Eisessig in Pyridinlösung

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß die Schiffsche Base aus Salicylaldehyd und Äthylendiamin durch Eisessig in Pyridinlösung bei Siedetemperatur nicht merklich zersetzt wird.

1. 0,66 g Kupferkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang im Ölbad zum Sieden erhitzt. Es wurden 0,65 g Kupferkomplexsalz (98 %) unverändert zurückerhalten.

2. 0,65 g Nickelkomplexsalz wurden auf gleiche Weise mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin behandelt. Ausbeute an unverändertem Komplexsalz 0,61 g (94 %).

3. 0,67 g Vanadylkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin wie oben zur Reaktion gebracht. Ausbeute an unverändertem Komplexsalz 0,58 g (87 %).

4. 1,3 g Ferrikomplexsalz wurden mit 0,72 g Eisessig in 20 ccm Pyridin wie oben behandelt. Ausbeute an unverändertem Komplexsalz 1,24 g (95 %).

5. 0,66 g Zinkkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang gelinde gekocht. Es konnten nur Spuren von unverändertem Zinkkomplexsalz zurückerhalten werden[1]). Die Ausbeute an Schiffscher Base betrug 0,45 g (85 %).

6. 0,58 g Magnesiumkomplexsalz wurden mit 0,5 g Eisessig in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang gelinde gekocht. Das Magnesiumsalz wurde vollständig zersetzt; die Ausbeute an Schiffscher Base betrug 0,46 g (85 %)[1]).

Verhalten der Schiffschen Base gegen Metallacetate

1. Verhalten der Schiffschen Base gegen Kupfer-, Nickel-, Vanadyl- und Ferroacetat

Erwärmt man 0,54 g Schiffsche Base mit 0,80 g Kupferacetat in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang im Ölbad gelinde zum Sieden, so findet weitgehender Umsatz statt. Die Aus-

[1]) Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit bei gewöhnl. Temperatur durch Verdunsten im Vakuum über konz. H_2SO_4 und KOH.

beute an Kupferkomplexsalz ist sehr gut. Bei entsprechender Versuchsanordnung geht die Schiffsche Base auch mit Nickelacetat, Vanadylacetat und Eisenacetat weitgehend in das entsprechende Komplexsalz über.

2. Verhalten der Schiffschen Base gegen Zinkacetat

0,54 g Schiffsche Base wurden in 20 ccm Pyridin 3 Stdn. lang mit 0,22 g Zinkacetat im Ölbad gelinde gekocht. Ausbeute an Zinkkomplexsalz 0,36 g, an unveränderter Schiffscher Base 0,25 g[1]).

3. Verhalten der Schiffschen Base gegen Magnesiumacetat

0,54 g Schiffsche Base wurden mit 0,21 g Magnesiumacetat in 20 ccm Pyridin 3 Stunden lang gelinde gekocht. Es wurde überhaupt kein Magnesiumkomplexsalz gebildet. Die Ausbeute an zurückerhaltener Schiffscher Base betrug 0,54 g[1]).

---

[1]) Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über konz. H_2SO_4 und KOH.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Zur Kenntnis der Bromoxyde

(II. Mitteilung)

Von **Robert Schwarz** und **Heinz Wiele**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1939)

Im Jahre 1937 berichteten R. Schwarz und M. Schmeisser[1]) über die Darstellung eines neuen Bromoxyds der Formel BrO_2, das aus den Komponenten in der Glimmentladung unter geeigneten Versuchsbedingungen erhalten wurde. Es wurde damals bereits darauf hingewiesen, daß bei der thermischen Zersetzung dieses Oxyds noch zwei weitere Oxyde, nämlich ein dunkelbraunes und ein weißes, entstehen. Die vorliegende Arbeit setzte sich die Aufgabe, die chemischen Eigenschaften des Bromdioxyds näher zu untersuchen, die günstigsten Darstellungsbedingungen aufzufinden und die bei der thermischen Zersetzung auftretenden neuen Verbindungen zu isolieren und einer genauen Untersuchung zugänglich zu machen. Das letztere ist in bezug auf den dunkelbraunen Körper geglückt. Es gelang die Reindarstellung des Dibrommonoxyds Br_2O.

I.

1. Zur Darstellung des Bromdioxyds

Um mit dem Bromdioxyd handlicher umgehen zu können, erwies es sich als zweckmäßig, die von R. Schwarz und M. Schmeisser angegebene Apparatur in einigen Punkten abzuändern. Die neue Form, die sich in vielen Versuchen bewährt hat, ist in Abb. 1 bildlich wiedergegeben. Als wesentlichste Neuerung enthält sie ein durch die Schliffe S_1 und S_2

[1]) R. Schwarz u. M. Schmeisser, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1163 (1937).

auseinandernehmbar gestaltetes Entladungsrohr, wodurch es möglich wurde, nach beendeter Darstellung das in T befindliche Oxyd abzunehmen und weiter zu verarbeiten. Die mit Vakuumfett gedichteten Schliffe wurden während des Versuchs von außen mit Wasser gekühlt. Eine Abänderung stellt auch die Falle F_1 dar, in deren Oberteil das vorher in kleine Ampullen abgefüllte Brom in gewogener Menge eingebracht wurde, und zwar so, daß die abgeschnittene Spitze der Ampulle, deren Inhalt zuvor eingefroren war, nach unten zeigte. Durch Kühlen des unteren Teiles von F_1 gelangte das Brom beim Auftauen in die Falle. Die Versuchsbedingungen waren die folgenden: 220 Volt Primärspannung, 6000 Volt Sekundär-

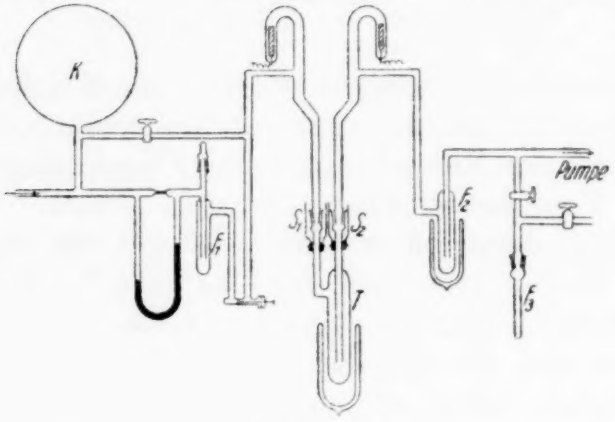


Abb. 1

spannung, Stromstärke primär 1,8—2,2 Amp., sekundär 40 bis 50 Milliamp. Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs 2 Liter pro Stunde, angewandtes Brom 1 g, Versuchsdauer 3 Stunden.

Um das in T ausgeschiedene Dioxyd von unumgesetztem Brom zu trennen, wurde die Falle auf -40^0 gebracht und 3 Stunden i. V. stehen gelassen. Analysen der so erhaltenen reinen eigelben Substanz ergaben, ebenso wie früher, ein Verhältnis von Brom zu Sauerstoff wie 1 : 2.

2. Thermische Zersetzung des Bromdioxyds bei Normaldruck

Läßt man das Bromdioxyd bei Normaldruck unter Sauerstoff oder trockner Luft schnell auf Raumtemperatur kommen, so erfolgt eine spontane Zersetzung in die Komponenten.

Hierbei zeigt sich eine leichte Flammerscheinung, die im verdunkelten Raum gut wahrzunehmen ist. Man kann diese Art der Zersetzung des Bromdioxyds also als explosiv bezeichnen.

Wesentlich anders verläuft die Zersetzung bei sehr langsamer Erwärmung. Sie nimmt hier keinen stürmischen Charakter an, sondern verläuft kontinuierlich unter dauernder Sauerstoffabgabe. Bis -3^0 konnte keine sichtbare Veränderung der Substanz beobachtet werden. Von -3^0 ab ist der aus der Zersetzung stammende freie Bromdampf deutlich gegen einen weißen Hintergrund zu erkennen. Selbst bei weiterem langsamem Erwärmen auf $+18^0$ tritt keine spontane Zersetzung mehr auf.

Um über die Beständigkeit des Bromdioxyds zahlenmäßige Angaben machen zu können, wurde der bei der Erwärmung auftretende Druck manometrisch mit Hilfe eines mit Apiezonöl gefüllten Manometers gemessen. Zwischen Zersetzungsgefäß und Manometer wurde ein U-Rohr geschaltet, das während der Messung auf -80^0 gekühlt war. Durch Kondensation des bei der Zersetzung frei werdenden Broms in diesem U-Rohr wurden Störungen der Druckmessungen durch Bromdampftension verhindert. Nach Leerpumpen der Apparatur unter Kühlung des Zersetzungsgefäßes auf -80^0 wurde dann unter langsamer Erwärmung des Kühlbades das BrO_2 zersetzt. Die erhaltenen Werte finden sich in Tab. 1.

Tabelle 1

Temperatur	Zeit	Druck (Öl)
-35^0	Nach 10 Minuten	0,5 mm
	„ 60 „	4,5 „
	„ 120 „	9,0 „

Hieraus ergibt sich, daß das Bromdioxyd bis -40^0 vollkommen beständig ist, oberhalb dieser Temperatur aber eine stetige, wenn auch langsame Zersetzung in die Komponenten erleidet. Für die präparative Darstellung folgt daraus, daß bei der Verdampfung des restlichen unumgesetzten Broms das Oxyd nicht über -40^0 erwärmt werden darf. Blindversuche zeigten, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen 0,4 g

Brom innerhalb 30 Minuten bei -40^0 in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage quantitativ abdampften. Wenn also bei der Reinigung des Dioxyds 60—120 Minuten bei -40^0 stehen gelassen wird, so ist die Trennung des überschüssigen Broms von Dioxyd restlos vollzogen.

3. Lösungsversuche des Bromdioxyds in verschiedenen Lösungsmitteln

In Tetrachlorkohlenstoff ist das Dioxyd nicht ohne Zersetzung löslich. In der stark gekühlten Flüssigkeit tritt erst nach längerem Schütteln eine schwache Gelbfärbung auf, aber es findet auch eine ständige Gasentwicklung statt. Die gelbbraune Färbung der Lösung spricht für die Anwesenheit von freiem Brom. Durch die Analyse wurde dieses bestätigt. Der gefundene Oxydationswert entspricht nicht mehr dem der Verbindung BrO_2. Die Lösung enthält vielmehr neben Brom als Hauptmenge nur noch kleine Mengen von unzersetztem Bromdioxyd.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Lösung in trocknem Petroläther. Das Dioxyd ist darin noch schwerer und unter stärkerer Zersetzung löslich als in Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung sieht schwach sandfarben aus.

In gut mit Eis vorgekühltem Wasser löst sich das Dioxyd leicht auf. Man erhält eine schwach gelbe Lösung, die nur wenig nach Brom riecht. Methylorange wird sowohl in schwach schwefelsaurer, als auch essigsaurer Lösung sofort entfärbt. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird Jod in Freiheit gesetzt.

In eisgekühltem 2n-Ammoniak löst sich das Bromdioxyd sehr leicht unter deutlich hörbarem Zischen zu einer klaren farblosen Lösung, die aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod freimacht. Die Lösung enthält Ammoniumbromat und Ammoniumbromid. Sicher bei der Reaktion intermediär entstehendes Hypobromit wird sofort durch die Einwirkung des Ammoniaks zerstört.

4. Umsetzung mit Natronlauge

Bei der Umsetzung des Bromdioxyds mit 5n-Natronlauge nach 17-stündigem Erhitzen der Lösung im siedenden Wasserbad ließen sich als Endprodukte Bromat und Bromid nachweisen.

Die quantitative Verfolgung des Vorgangs ergab, daß das Dioxyd nach folgender Gleichung reagiert:

$$6\,BrO_2 + 6\,NaOH = 5\,NaBrO_3 + 1\,NaBr + 3\,H_2O \qquad (1)$$

0,869 MM BrO_2 ergaben 0,145 MM Bromid und 0,728 MM Bromat, während theoretisch 0,145 MM Bromid und 0,725 MM Bromat zu erwarten waren.

Analysenzahlen

1. Bestimmung des Hypobromit- und Bromitgehaltes der Lösung in alkalischem Medium mit Arsenitlösung.

Vorgelegt 20 ccm der Lösung + 8,0 ccm n/10-As_2O_3

Zurücktitriert 7,8 ccm n/10-J-Lösung Verbraucht 0,2 ccm n/10-As_2O_3

2. Bestimmung von BrO_2-Ion nach Zerstören des Hypobromits mit Harnstoff in alkalischem Medium mit Arsenitlösung.

Vorgelegt 20 ccm der Lösung + Harnstoff + 4,0 ccm n/10-As_2O_3

Zurücktitriert 3,8 ccm n/10-J-Lösung Verbraucht 0,2 ccm n/10-As_2O_3

3. Bestimmung des Bromidgehaltes nach Volhard.

Vorgelegt 20 ccm der Lösung + 15,6 ccm n/20-$AgNO_3$

Zurücktitriert 12,69 ccm n/20-NH_4CNS Verbraucht 2,91 ccm n/20-$AgNO_3$

4. Bestimmung des Gesamtoxydationswertes der Lösung. Bestimmung jodometrisch.

Vorgelegt 5 ccm der Lösung

10,95 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ 10,95 × 4 = 43,8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$

5. Bestimmung des Gesamtbromgehaltes der Lösung nach der Reduktion mit schwefliger Säure. Titration nach Volhard.

Vorgelegt 10 ccm der Lösung + 9,85 ccm n/10-$AgNO_3$

Zurücktitriert 5,50 ccm n/10-NH_4CNS Verbraucht 4,35 ccm n/10-$AgNO_3$

Atomverhältnis Brom : Sauerstoff = 1:2,02

Das nachstehende Schema gibt die Verhältnisse bei der Umsetzung des Dioxyds mit 5 n-Natronlauge in der Hitze in übersichtlicher Form wieder (vgl. S. 162 oben).

Bei diesen Versuchen wurde kein Hypobromit und Bromit nachgewiesen. Dieselben Ergebnisse zeitigten auch Versuche, in denen die Lösung im Thermostaten bei +40° 42 Stunden lang stehen gelassen wurde. Die so erhaltenen Lösungen sind klar und farblos.

Bromit	Hypobromit	Gesamtbrom	Bromat
0,2 ccm n/10-As_2O_3	0	8,7 ccm n/10-$AgNO_3$	43,8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ − 0,2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$
		6,5 mg Brom	43,6 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$
0,005 MM		— 0,869 MM Br_2O	0,728 MM
		aus der Disproportionierung entstandenes Bromid 1,95 ccm n/10-$AgNO_3$ 0,145 MM	
0 :	0 :	6 : 1	: 5

Bei dem Versuch, das Bromdioxyd in gut gekühlter 2 n-Natronlauge zu lösen, erhält man gelbe Lösungen, die schwach nach Brom riechen. In diesen Lösungen ist auch noch Hypobromit und Bromit enthalten. Nach einer von J. Clarens[1]) angegebenen Analysenmethode konnten diese Reaktionsprodukte bestimmt werden.

Das Ergebnis zeigt die nachstehende Übersicht:

Bromit	Gesamtbrom	Hypobromit	Gesamtoxydationswert	Bromat
0,75 ccm n/10-As_2N_3	2,3 ccm n/10-$AgNO_3$	0,05 ccm n/10-As_2O_3	12,15 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	12,15 ccm − 0,8 „
0,019 MM	— 0,233 MM BrO_2	0,003 MM		0,189 MM
	aus der Disproportionierung entstandenes Bromid 0,16 ccm n/10-$AgNO_3$ 0,016 MM			
6,3 :	87,7 : 5,3 :	1	:	63

[1]) J. Clarens, C. R. **156**, 1999 (1913).

Es ergibt sich aus den vorgenommenen Analysen, daß das BrO_2 in alkalischer Lösung nicht allein nach Bromat und Bromid disproportioniert, sondern noch nach folgenden Gleichungen reagiert:

$$2\,BrO_2 + 2\,NaOH = NaBrO_3 + 1\,NaBrO_2 + H_2O \quad (2)$$

und

$$4\,BrO_2 + 4\,NaOH = 3\,NaBrO_3 + 1\,NaBrO + H_2O \quad (3)$$

Es scheint, daß die Reaktion des Bromdioxyds mit Alkali etwas anders verläuft als die seines Chloranalogons. Hier gilt nach Martens[1])

$$2\,ClO_2 + 2\,KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O\,.$$

Hypochlorit tritt bei der Umsetzung mit Alkali nicht auf.

II. Über das Bromoxyd Br_2O[2])

1. Die thermische Zersetzung des Bromdioxyds im Hochvakuum

Wie schon am Anfang der Arbeit erwähnt wurde, haben R. Schwarz und M. Schmeisser beobachtet, daß die thermische Zersetzung des Bromdioxyds im Hochvakuum anders verläuft als unter Normaldruck. Hier tritt ein spontaner Zerfall des Bromdioxyds in die Komponenten ein, während im Hochvakuum neben dem Zerfall in Brom und Sauerstoff noch das Auftreten zweier anderer Körper, von denen der eine weiß und der andere braunschwarz gefärbt ist, festgestellt werden konnte. Dieser braune Körper schien verhältnismäßig beständig zu sein. Es wurde seine Isolierung versucht.

Die Zersetzung des Bromdioxyds wurde in einer besonderen Apparatur vorgenommen (Abb. 2). Diese besteht aus der Falle F, dem U-Rohr U und der von dem Entladungsrohr entfernten Ausfriertasche T. Die ganze Apparatur ist mit einer gut saugenden Hochvakuumpumpe verbunden. Ist das Bromdioxyd fertig dargestellt, bringt man mit trocknem Sauerstoff unter Kühlung auf -40^0 auf Normaldruck, nimmt die Falle vom Entladungsrohr ab und setzt sie, wie in der Zeichnung angegeben, an das U-Rohr an. Das offene Ende der Ausfriertasche wird verschlossen.

[1]) Martens, Ann. Chim. Phys. (2) **61**, 293 (1836).

[2]) Vorläufige Mitteilung hierüber: R. Schwarz u. H. Wiele, Naturw. 26, 742 (1938).

Ist die Apparatur zusammengesetzt, pumpt man aus, kühlt dann das **U**-Rohr und die Falle *F* mit flüssiger Luft und entfernt die Kühlung von der Ausfriertasche *T*, wobei die Pumpe

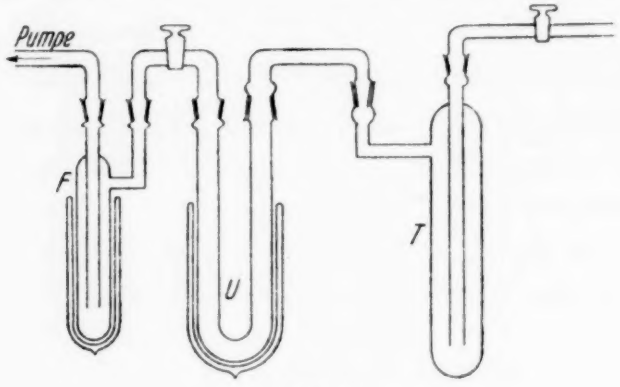


Abb. 2

nicht abgestellt werden darf, da der dauernd bei der Zersetzung der Verbindung auftretende Sauerstoff abgesaugt werden muß. In dem **U**-Rohr kondensiert sich in dem der Ausfriertasche *T* nächstgelegenen Schenkel freies Brom. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Zersetzung stürmischer zu werden. Die Bromfarbe tritt stärker hervor. Über dem dunkelroten Bromring kondensiert sich ein schmaler weißer Ring, darüber ein brauner, dessen äußerster Rand schwarzbraun bis violettbraun aussieht. Der äußerste Rand dieses Ringes erscheint deutlich krystallin, wobei die Krystalle und auch ihre Farbe durchaus an elementares Jod erinnern (Abb. 3). Die letzten Anteile des unzersetzten Bromdioxyds in der Ausfriertasche *T* zerstört man durch vorsichtiges Fächeln mit einer Flamme. In der Falle *F* findet sich ebenfalls etwas Brom.

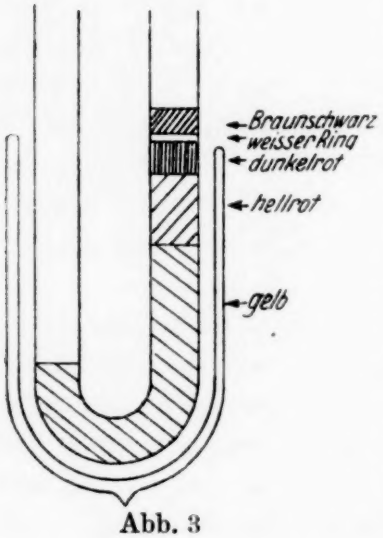


Abb. 3

2. Reindarstellung des braunen Kondensationsproduktes

Die Reindarstellung des braunen Körpers gelingt nun ähnlich wie beim Bromdioxyd durch Absublimieren des über-

schüssigen Broms. In Blindversuchen mit Brom wurde festgestellt, daß es noch möglich ist, Brom bei $-70°$ i. Hochv. in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage quantitativ abzusublimieren. Daraus ergab sich die Möglichkeit einer Reindarstellung des braunen Kondensats. Nach vielen vergeblichen Versuchen, in denen die Analysen immer eine Verunreinigung des Oxyds mit freiem Brom ergeben hatten, gelang es endlich, die Bedingungen zu finden, um auch diese letzten Reste Brom quantitativ abzudampfen und das Oxyd in reiner Form zu erhalten.

Die Kühlung des U-Rohres mit flüssiger Luft wird durch ein Kältebad von $-55°$ ersetzt. Man läßt 2 Stunden abdampfen unter Erwärmung des Kältebades auf $-48°$. Schon nach kurzer Zeit ist der rote Bromring aus *U* verschwunden. Dagegen findet sich ein beigefarbener, sehr breiter Ring unter dem braunen vor. Nach 2 Stunden ist dieser breite Ring tabak- oder lehmfarben geworden, während der dunkelbraune als kompakte Masse seine Farbe nicht verändert hat. In der Falle *F* ist bereits über dem übersublimierten Brom etwas der braunen Substanz auskondensiert. Um die Substanz ganz analysenrein zu erhalten, entfernt man das Kältebad für 1—2 Minuten, wobei noch die letzten Spuren freien Broms fortsublimieren.

Die Substanz hat einen stechenden, chlorkalkähnlichen Geruch, der sich besonders in wäßriger Lösung deutlich wahrnehmen läßt.

3. Analysenmethoden und Analysen zur Bestimmung der Zusammensetzung der isolierten braunen Substanz

Zur Analyse des so isolierten braunen Körpers wurde in das U-Rohr eine bekannte Menge eisgekühlte, angesäuerte KJ-Lösung gegeben. Hierbei tritt sofort Jodausscheidung auf. Mit Thiosulfat wurde das Jod titriert, das dem Gesamtoxydationswert entspricht. In derselben Lösung wurde dann das Jod- und Bromion nach Volhard bestimmt. Nach Abzug der bekannten Jodmenge ergibt sich der Bromgehalt. Das aus den gefundenen Werten errechnete Verhältnis von Brom: Sauerstoff ergibt den Wert 2:1. Mithin liegt in der braunen Substanz das Dibrommonoxyd Br_2O vor.

Analysenbeispiele des Dibrommonoxyds

1. a) KJ-Lösung entsprechend 45,2 ccm n/10-$AgNO_3$.
Gef. für Br′ und J′ 52,25 ccm n/10-$AgNO_3$ = 0,70 mg-Atom Br_2
b) Oxydationswert 13,6 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
Der Oxydationswert des Broms ist zu subtrahieren.

13,6 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$
− 7,05 ccm n/10-$AgNO_3$
6,56 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$

3,3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ entsprechen Oxydsauerstoff = 0,33 mg-Atom O_2.
Atomverhältnis Br : O = 2,12 : 1.

2. a) KJ-Lösung entsprechend 45,2 ccm n/10-$AgNO_3$.
Gef. für Br′ und J′ 49,7 ccm n/10-$AgNO_3$ = 0,45 mg-Atome Br_2.
b) Oxydationswert 9,1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
Atomverhältnis Br : O = 1,96 : 1.

3. a) KJ-Lösung entsprechend 44,6 ccm n/10-$AgNO_3$.
Gef. für Br′ und J′ 53,37 ccm n/10-$AgNO_3$ = 0,88 mg-Atome Br_2.
b) Oxydationswert 17,50 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
Atomverhältnis Br : O = 2,01 : 1.

Elementaranalysen, bei denen die Zerlegung des Oxyds in die Komponenten stattfindet, wurden in derselben Weise und in derselben Apparatur wie bei dem Bromdioxyd ausgeführt. Wegen der geringen Menge Substanz wurde das vorher verwendete Azotometer durch ein Mikroazotometer ersetzt. Auch hier wurde Brom : Sauerstoff im Verhältnis 2 : 1 gefunden.

Analysenbeispiele der Elementaranalyse des Br_2O

1. a) Sauerstoff 4,28 ccm (757 mm, 20°) = 0,355 mg-Atome O_2.
b) Brom 14,92 ccm n/20-$AgNO_3$ = 0,746 mg-Atome Br_2.
Atomverhältnis Br : O = 2,10 : 1.

2. a) Sauerstoff 4,67 ccm (756,5 mm, 20°) = 0,387 mg-Atome O_2.
b) Brom 15,66 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$ = 0,783 mg-Atome Br_2.
Atomverhältnis Br : O = 2,02 : 1.

3. a) Sauerstoff 3,94 ccm (752,5 mm, 19°) = 0,326 mg-Atome O_2.
b) Brom 13,63 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$ = 0,682 mg-Atome Br_2.
Atomverhältnis Br : O = 2,09 : 1.

Diese Analysenmethode beweist am eindeutigsten die Zusammensetzung der Verbindung.

Das Dibrommonoxyd entsteht bei dieser Darstellungsweise in ungefähr 7—10%-iger Ausbeute, bezogen auf das angewandte Brom bei der BrO_2-Darstellung. In den Versuchen wurden meistens 80—120 mg des neuen Oxyds erhalten.

4. Zur Vorgeschichte des Dibrommonoxyds

Bereits 1930 haben Zintl und Rienäcker[1]) nachweisen können, daß beim Überleiten von Bromdampf über Quecksilberoxyd und Einleiten der Reaktionsprodukte in Natronlauge ein höherer Oxydationswert der Lösung erhalten wird, als er reinem Brom entsprechen würde. Dies weist auf die Entstehung eines Bromoxyds hin. Das Oxyd selbst konnte nicht isoliert werden.

Von einem gänzlich anderen Weg ging H. Carlsohn[2]) aus. Ihm gelang es im Jahre 1935 zwei Pyridinkomplexsalze der Formel $[Br(C_5H_6N)_2]ClO_4$ und $[Br(C_5H_6N)_2]NO_3$ darzustellen. Durch Behandeln des Nitrats mit Natronlauge erhielt er eine Verbindung der Zusammensetzung $[Br(C_5H_6N)(OH_2)]OBr$. Dieser liegt offenbar das Dibrommonoxyd zugrunde, hier durch die Wirkung des Pyridins stabilisiert.

Einen überzeugenden Beweis für die Existenz eines Dibrommonoxyds konnten 1936 Brenschede und Schumacher[3]) erbringen. Sie stellten durch Behandeln von Quecksilberoxyd mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung dar, in der sie das gebildete Oxyd bis zu 50% anreichern konnten. Diese Lösung enthielt zwar noch viel freies Brom, doch konnten sie durch Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der Lösung und Molekulargewichtsbestimmungen für das Oxyd die Formel Br_2O erweisen. Eine Reindarstellung des Oxyds nach dieser Methode war nicht möglich.

5. Lösungsversuche des Dibrommonoxyds in verschiedenen Lösungsmitteln

Was die weiteren Eigenschaften des Dibrommonoxyds betrifft, so interessierte vor allem seine Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, Natronlauge und Wasser.

[1]) Zintl u. Rienäcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1098 (1930).
[2]) H. Carlsohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1098 (1935).
[3]) Brenschede u. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 370 (1936).

In frisch über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff, den man auf -20^0 abkühlt, ist das Dibrommonoxyd leicht und mit charakteristischer moosgrüner Farbe löslich. Analysen wurden so vorgenommen, daß ein Teil der Lösung mit angesäuerter KJ-Lösung geschüttelt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert wurde; in einem anderen Teil wurde in saurer Lösung mit schwefliger Säure reduziert und nach Vorkochen des Überschusses das Bromion nach Volhard bestimmt. Auch hier findet sich das Verhältnis Brom : Sauerstoff wie 2 : 1 wieder.

Analysenbeispiele von Lösungen des Oxyds in Tetrachlorkohlenstoff:

1. a) Oxydationswert (jodometrisch): 10,35 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
   b) Gesamtbrom (nach Volhard): 5,25 ccm n/10-$AgNO_3$ = 0,525 mg-Atome Br_2.
   Atomverhältnis Br : O = 2,06 : 1
2. a) Oxydationswert (jodometrisch): 11,95 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
   b) Gesamtbrom (nach Volhard): 5,85 ccm n/10-$AgNO_3$ = 0,585 mg-Atome Br_2.
   Atomverhältnis Br : O = 1,93 : 1

6. Eigenschaften der Lösung des Oxyds in Tetrachlorkohlenstoff

In der Kälte, beim Schmelzpunkt des Tetrachlorkohlenstoffs und auch im Dunkeln, ist die Lösung recht beständig. Dagegen geht beim Erwärmen über der Flamme oder beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur die grüne Farbe der Lösung über Braungelb in Gelbrot, die Farbe des freien Broms über. Dabei tritt deutlicher Geruch nach Phosgen auf. Mit Wasser oder Natronlauge läßt sich die grüne Lösung ausschütteln. Die wäßrige und auch die alkalische Lösung sind leicht gelb gefärbt. Mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem elementarem Jod reagiert die grüne Lösung des Oxyds sofort unter Bildung von Jodpentoxyd, das sich als schwer löslicher Niederschlag absetzt.

7. Ausschütteln der Tetrachlorkohlenstofflösung mit Natronlauge

Wie gesagt, läßt sich die Tetrachlorkohlenstofflösung mit Alkali ausschütteln, wobei sich die wäßrige Lösung schwach

grünstichig-gelb färbt. Zur genaueren Untersuchung wurden 25 ccm einer Tetrachlorkohlenstofflösung des Dibrommonoxyds mit 100 ccm gut gekühlter 2n-Natronlauge stark durchgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und die wäßrige alkalische Lösung analysiert. Das Ergebnis zeigt, daß der gefundene Gesamtoxydationswert fast dem in alkalischer Lösung gefundenen Hypobromitoxydationswert entspricht, ohne daß etwa das Gesamtverhältnis Brom : Sauerstoff wie 2 : 1 verändert wird. Daraus folgt eindeutig, daß das braune Oxyd das Anhydrid der unterbromigen Säure ist.

Ausschütteln von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Br_2O mit 2n-NaOH

Analysenbeispiel der alkalischen Lösung

1. Gesamtoxydationswert (jodometrisch): 3,95 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.
2. Bestimmung von Hypobromit mit Arsenitlösung + 19,6 ccm n/20-As_2O_3.

Zurücktitriert 12,0 ccm n/20-J-Lösung Verbraucht 7,7 ccm n/20-As_2O_3

3. Gesamtbrom nach der Reduktion mit schwefliger Säure und Verkochen (Bestimmung nach Volhard) + 20,55 ccm n/10-$AgNO_3$.

Zurücktitriert 18,55 ccm n/10-NH_4CNS Verbraucht 2,00 ccm n/10-$AgNO_3$

Atomverhältnis Br : O = 2,04 : 1

Die Umsetzung mit Natronlauge erfolgt demgemäß nach der Gleichung:

$$Br_2O + 2\,NaOH = 2\,NaOBr + H_2O \qquad (1)$$

Es wurden in der alkalischen Lösung 96% Hypobromit neben 4% Bromat gefunden. Die Umsetzung erfolgt also fast quantitativ, das gebildete Bromat ist offenbar erst in sekundärer Reaktion aus dem Hypobromit entstanden.

8. Direktes Auflösen des Oxyds in Natronlauge

Eigenartigerweise vollzieht sich diese glatte Reaktion des Oxyds zur Säure bzw. dem entsprechenden Salz nur beim Auschütteln der Tetrachlorkohlenstofflösung des Oxyds. Setzt man direkt mit stark gekühlter 2n-Natronlauge um, so entsteht neben Hypobromit auch Bromat.

Analysenbeispiel der alkalischen Lösung

Atomverhältnis Br : O = 2,07 : 1

Gesamtoxydationswert	Hypobromitoxydationswert	Hypobromit	Bromat	Br_2O
4,83 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	3,55 ccm n/10-As_2O_3	3,55 ccm n/10-As_2O_3	1,28 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	Aus dem Gesamtbrom ber. 2,45 ccm n/10-Ag
Berechnung auf 1 Mol $NaBrO_6$ × 50		0,178 MM 8,90 MM	0,021 MM 1,05 MM	0,123 MM 6,15 MM
		9 :	1 :	6

Hier gilt demnach die Gleichung:

$$6\,Br_2O + 12\,NaOH = 9\,NaBrO + 1\,NaBrO_3 + 2\,NaBr + 6\,H_2O \quad (2)$$

Es ist nicht zu entscheiden, ob bei der Reaktion des Oxyds nach Gleichung (2) das Bromat aus dem primär gebildeten NaBrO nach

$$3\,NaBrO = NaBrO_3 + 2\,NaBr \quad (3)$$

entsteht. Die Annahme einer lokalen Erwärmung der Lösung würde eine Weiterreaktion des gebildeten Hypobromits im Sinne der Gleichung (3) wahrscheinlich machen. Andererseits könnte auch ein Primärvorgang der Form

$$3\,Br_2O + 6\,NaOH = 2\,NaBrO_3 + 4\,NaBr + 3\,H_2O \quad (4)$$

möglich sein. In diesem Falle hätten drei Viertel des Oxyds als Anhydrid und ein Viertel nach Gleichung (4) reagiert.

9. Die wäßrige Lösung

Komplizierter und weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse bei einer wäßrigen Lösung des Oxyds. Beim direkten Lösen des Oxyds in Wasser ist gleichfalls eine starke Farbaufhellung zu beobachten. Die Lösung selbst sieht gelb bis hellbraun aus, wobei aber die Farbe größtenteils durch freies Brom bedingt sein dürfte, das sie als Zersetzungsprodukt der freien unterbromigen Säure enthält. Auch hier findet sich das Gesamtverhältnis Brom : Sauerstoff wie 2 : 1 unverändert vor. Eine Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung tritt also nicht ein.

Analysenbeispiele der Lösung des Br_2O in Wasser

1. a) Oxydationswert (jodometrisch): 8,53 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.
   b) Gesamtbrom (nach Volhard): 4,30 ccm n/20-$AgNO_3$ = 0,215 mg-Atome Br_2.
   Atomverhältnis Br : O = 2,03 : 1.
   Die Lösung ist 0,018-molar an unterbromiger Säure.
2. a) Oxydationswert (jodometrisch): 13,45 ccm n/20-$Na_2S_2O_3$.
   b) Gesamtbrom (nach Volhard): 6,70 ccm n/20-$AgNO_3$ = 0,335 mg-Atome Br_2.
   Atomverhältnis Br : O = 1,98 : 1.

Die Lösung ist 0,027-molar an unterbromiger Säure. Es ist wohl anzunehmen, daß genau wie in alkalischer Lösung das Oxyd intermediar als Anhydrid nach der Gleichung

$$Br_2O + H_2O = 2\,HBrO$$

zur freien unterbromigen Säure reagiert, daß aber sofort Zerfallsprodukte in Erscheinung treten, die eine stets wechselnde Zusammensetzung der Lösung bedingen. Die Analyse der Lösung gestaltete sich so, daß der Gesamtoxydationswert in saurer Lösung jodometrisch, die unterbromige Säure und das freie Brom als unterbromige Säure in alkalischer Lösung mit Arsenit, das freie Brom durch Übertreiben mit einem langsamen Stickstoffstrom in vorgelegte KJ-Lösung und der Gesamtbromgehalt der Lösung nach Reduktion mit schwefliger Säure und Verkochen des Überschusses nach Volhard bestimmt wurde. Die Werte für Bromsäure und Bromwasserstoff wurden als Differenz berechnet. In Tab. 2 sind einige Werte zusammengestellt, die zeigen, daß bei gleichen angewandten Mengen Br_2O der Gehalt an unterbromiger Säure trotz gleicher Versuchsbedingungen verschieden ist.

Tabelle 2

Versuch	Br_2O	HBrO	$HBrO_3$	Br_2	HBr
127	1 MM	1,62 MM	0,12 MM	— MM	0,25 MM
128		1,49 MM	0,17 MM	0,05 MM	0,24 MM
129		1,54 MM	0,14 MM	0,08 MM	0,14 MM

Läßt man die Lösungen im Dunkeln stehen, so tritt weitere Umsetzung ein unter Verbrauch von unterbromiger Säure und Neubildung von Bromat (Tab. 3).

Tabelle 3

Versuchsbedingung	HBrO	$HBrO_3$ (ber.)	Br_2	HBr (ber.)
Bei sofortiger Analyse. . .	0,256 MM	0,023 MM	0,013 MM	0,023 MM
Nach 6 Tagen .	0,209 MM	0,034 MM	0,028 MM	0,038 MM
Differenz . . .	−0,047 MM	+0,009 MM	+0,015 MM	+0,015 MM
Bei sofortiger Analyse. . .	0,073 MM	0,0083 MM	0,003 MM	0,013 MM
Nach 15 Tagen .	0,062 MM	0,0093 MM	0,008 MM	0,015 MM
Differenz . . .	−0,011 MM	+0,0010 MM	+0,005 MM	+0,002 MM

10. Molekulargewichtsbestimmung des Oxyds in Tetrachlorkohlenstoff

Eine Entscheidung, ob das Oxyd monomer oder polymer in Lösung vorliegt, konnte getroffen werden. Es wurden Molekulargewichtsbestimmungen in Tetrachlorkohlenstoff nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung gemacht. Die Ausführung geschah so, daß zuerst der Gefrierpunkt des Lösungsmittels, dann der Gefrierpunkt der Lösung festgestellt wurde und zuletzt die Bestimmung der Konzentration der Lösung erfolgte. Gefunden wurden Molekulargewichte von 167, 168 und 180 gegenüber dem theoretischen Wert von 175,9. Es ergibt sich somit, daß dem Oxyd die monomere Formel Br_2O zukommt.

Beispiele zur Molekulargewichtsbestimmung

Als molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Tetrachlorkohlenstoffs wurde der Wert 28,1 nach der Bestimmung von Brenschede und Schumacher[1]) verwendet. Das Gewicht des Lösungsmittels betrug bei allen Versuchen 32,33 g (es wurden 20 ccm CCl_4 bei − 23° abpipettiert).

1. a = 0,0492 g; Δ = 0,255°; $M_{gef.}$ = 167; Fehler − 5%.
2. a = 0,0387 g; Δ = 0,200°; $M_{gef.}$ = 168; Fehler − 4,5%.
3. a = 0,0509 g; Δ = 0,245°; $M_{gef.}$ = 180; Fehler + 2,9%.

[1]) a. a. O.

11. Thermische Zersetzung des Oxyds im Vakuum. Sublimation

Schon bei der Darstellung des Oxyds und seiner Reinigung, auch bei der Elementaranalyse war aufgefallen, daß eine Sublimation des Oxyds erfolgen kann. Nach Darstellung und Reinigung des Oxyds wurde genau wie beim Dioxyd der Sauerstoffdruck bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In Tab. 4 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 4

Temperatur	Druck (Öl) sofort	Druck (Öl) nach 10 Min.	Bemerkungen
-43^0	—	—	—
-33^0	—	1 mm	Bromanflug in d. Vorlage
-24^0	3 mm	5 mm	Sublimation
-18^0	8 mm	26 mm	Starke Sublimation. Nach Zerstören des Sublimats
		37 mm	
-13^0	Nur geringes Ansteigen des Druckes		—
-13^0 bis Zimmertemperatur	Sprunghaftes Ansteigen des Druckes		Reichliche Sublimation
		18,5 mm Hg	Nach Zerstören des Sublimats u. Ausfrieren des Broms

Man ersieht daraus, daß das Br_2O sich anders als das Bromdioxyd verhält. Das Oxyd ist sublimierbar, wenn auch unter teilweiser Zersetzung. Dieses Ergebnis wurde durch besondere Versuche bestätigt. Bei -29^0 wurde bereits im Hochvakuum nach 2 Minuten ein geringer Bromanflug in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage beobachtet. Nach weiteren 2 Minuten bildete sich ein brauner Ring über dem Brom. Nach Erwärmen des Kältebades auf -25^0 war bereits nach 30 Min. das Oxyd quantitativ absublimiert. Die Analyse ergab, daß noch 56% reines Br_2O vorhanden waren. Das Oxyd erleidet also bei der Sublimation starke Zersetzung.

12. Thermische Zersetzung des Oxyds unter Normaldruck. Schmelzpunkt

Unter Normaldruck (in trockner Luft) zeigt das Oxyd beim langsamen Erwärmen einen Schmelzpunkt bei $-17{,}5 \pm 0{,}5^0$.

Auch das Schmelzen geht unter teilweiser Zersetzung der Substanz vor sich. Bis -19^0 ist außer leichter Bromdampfbildung keine sichtbare Veränderung der Substanz wahrnehmbar. Bei $-17{,}5^0$ sintert die Substanz deutlich, sieht feucht aus und es bilden sich Blasen, die bald zerplatzen. Bei -16^0 ist die Substanz in eine schwarzbraune Flüssigkeit übergegangen, aus der kontinuierlich Gasentwicklung stattfindet. Nach kurzer Zeit hat die schwarzbraune Flüssigkeit die rotbraune Farbe des flüssigen Broms angenommen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Dibrommonoxyd nur bei tiefen Temperaturen bis -40^0 völlig beständig ist. Eine stürmische Zersetzung unter Feuererscheinung in die Komponenten tritt bei schneller Erwärmung nicht ein, vielmehr schmilzt es unter Zersetzung und lebhafter Gasentwicklung.

III. Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung des Bromdioxyds

Was schließlich den Bildungsmechanismus des Br_2O angeht, so ergibt sich aus den Beobachtungen und aus Analogieschlüssen zum Chlordioxyd, daß zunächst das Dioxyd unter Bildung eines höheren weißen Oxyds und gleichzeitiger Entstehung von Brom und Sauerstoff disproportioniert.

$$8\,BrO_2 = 2\,Br_2O_7 + 2\,Br_2 + O_2 \qquad (1)$$

Bei der Zersetzung des Bromdioxyds im Hochvakuum ist die Bildung eines weißen Produktes immer nachzuweisen. Wenn dieses Produkt auch nur in geringer Menge auftritt, so ist doch bemerkenswert, daß es nie an anderer Stelle beobachtet wird als zwischen dem schwerer kondensierenden Brom und dem leichter kondensierbaren Dibrommonoxyd, wie es in Abb. 3 gezeigt ist.

Ob das weiße Oxyd Br_2O_7, Br_2O_6 oder Br_2O_5 ist, läßt sich zunächst nicht entscheiden. Jedenfalls reagiert das Oxyd sichtbar mit freiem Brom unter Bildung des Br_2O:

$$Br_2O_7 + 6\,Br_2 = 7\,Br_2O \qquad (2)$$

Sobald man die nebeneinanderliegenden Stoffe auf etwas höhere Temperatur kommen läßt, beobachtet man das Aufzehren der weißen Verbindung und den Übergang in das braune Br_2O. Bei ganz vorsichtigem Absublimieren des über-

schüssigen Broms unter -60^0 bei der Reindarstellung des Dibrommonoxyds findet sich der weiße Körper nicht mehr in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage; dafür tritt aber dort über dem absublimierten Brom ein brauner Ring auf, der nicht von sublimiertem Dibrommonoxyd herrühren kann, sondern aus der weißen Substanz und freiem Brom gebildet sein dürfte.

Weiterhin besteht die Möglichkeit des direkten Zerfalls in ein höheres und ein niederes Oxyd in dem Sinne, daß die in Gleichung (1) entstehenden elementaren Zerfallsprodukte nicht getrennt, sondern als Br_2O erscheinen, so daß also neben Gleichung (1) auch

$$8\,BrO_2 = 2\,Br_2O_7 + 2\,Br_2O \qquad (3)$$

(oder z. B. $8\,BrO_2 = 3\,Br_2O_5 + Br_2O$)

gilt.

IV. Versuche zur Isolierung des weißen Oxyds

Eine Isolierung des weißen Oxyds erschien von vornherein schwierig, da eine Reaktion desselben mit freiem Brom eintritt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist das Oxyd beständig. Wird auf -70^0 bis -60^0 erwärmt, um das überschüssige Brom zu entfernen, so erfolgt Reaktion mit dem Brom zu Dibrommonoxyd. Eine Isolierung des weißen Oxyds ähnlich der des Br_2O erschien also wenig aussichtsreich. Versuche bestätigen diese Überlegungen. Es konnte in keinem Falle eine weiße Substanz nach dem Absublimieren des überschüssigen Broms in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage beobachtet werden. Statt dessen trat dort stets braunes Br_2O auf.

Auch eine Zersetzung des Bromdioxyds bei fraktionierter Auskühlung der Zersetzungsprodukte führte zu keinem Erfolg. Bei diesen Versuchen wurden die Zersetzungsprodukte in mehreren auf verschiedener Temperatur gehaltenen, hintereinander geschalteten U-Rohren kondensiert. Wohl zeigt sich eine verhältnismäßig gute Trennung des Dibrommonoxyds vom überschüssigen Brom, aber der weiße Körper trat entweder in dem letzten mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr zusammen mit freiem Brom auf, oder konnte überhaupt nicht beobachtet werden.

Ohne Erfolg blieb auch eine dritte Methode, bei der die Zersetzung des BrO_2 möglichst langsam bei tiefen Temperaturen ($-18°$, $-10°$, $0°$) durchgeführt wurde. Eine Anreicherung des weißen Oxyds konnte nicht erzielt werden.

Trotz dieser Mißerfolge erscheint es nicht ausgeschlossen, daß es bei Anwendung geeigneter Versuchsbedingungen doch noch einmal gelingen wird, das sehr unbeständige weiße Oxyd in reiner Form zu erfassen. Außer Zweifel steht bereits jetzt, daß es ein Oxyd mit höherem Sauerstoffgehalt als BrO_2 sein muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung einer Hochvakuumpumpe zu großem Dank verpflichtet.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ammoniakwerk Merseburg, danken wir für die kostenlose Überlassung großer Mengen flüssiger Luft.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany